

51
2ly



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**"Atomo de helio confinado en un espacio
semi-infinito delimitado por una frontera paraboloidal"**

T E S I S

Que para obtener el título de:

FISICO

P R E S E N T A :

KAREN PATRICIA VOLKE SEPULVEDA

**Director de tesis:
DR. EUGENIO LEY KOO**

**FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION REGULAR
1996**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "ATOMO DE HELIO CONFINADO EN UN ESPACIO SEMI-INFINITO DELIMITADO POR UNA FRONTERA PARABOLOIDAL"

realizado por KAREN PATRICIA VOLKE SEPULVEDA

con número de cuenta 8977056-0 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. EUGENIO LEY KOO

Propietario

DR. ANTONMARIA MINZONI ALLESSION

Propietario

DR. RAMON PERALTA FABI

Suplente

DR. JUAN MANUEL LOZANO MEJIA

Suplente

DR. SALVADOR CRUZ JIMENEZ

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

AGRADECIMIENTOS

En general, agradezco a todos los profesores que han contribuido de alguna manera en mi formación académica y personal, y aunque siempre hay nombres que se recuerdan con particular afecto y admiración, he tenido la suerte de que sean tantos, que no es posible mencionarlos a todos. Pero muy especialmente deseo expresar mi gratitud, respeto y afecto al extraordinario maestro que me guió en la realización de este trabajo, el Dr. Eugenio Ley Koo, pues al tener la fortuna de trabajar bajo su tutela, no sólo me enriquecí académicamente sino también personalmente, además de contar siempre con su apoyo y paciencia.

Así mismo, agradezco de manera especial al Dr. Ramón Peralta Fabi, al Dr. Antonmaria Minzoni, al Dr. Juan Manuel Lozano y al Dr. Salvador Cruz por sus valiosísimos comentarios y sugerencias; y agradezco a quienes nombraron como sinodales a investigadores tan destacados. A la Dra. Rocio Jauregui también le agradezco por haber revisado el trabajo.

A mis padres y a mi hermana les doy gracias por el estímulo y apoyo que siempre me dieron para estudiar, pero sobre todo por su gran amor y compañía.

Quiero agradecer también a Sergio Mateos por la gran ayuda que me brindó en la parte de cómputo, pues de no ser por él, lo más probable es que todavía estuviera peleando con una computadora. A Lizette le agradezco su amabilidad y su ayuda para imprimir este trabajo.

Y finalmente, gracias a todos mis amigos, por hacer que la vida sea más agradable.

Karen Volke.

**“Atomo de helio en un espacio semi-infinito
limitado por una frontera paraboloidal”**

INDICE DE CONTENIDO

1. Introducción

1.1. Antecedentes y objetivo	1
1.2. Contenido del trabajo	5

2. Solución variacional para el estado base del átomo de helio espacio semi-infinito con frontera paraboloidal

2.1. Introducción	7
2.2. Formulación del modelo	8
2.3. Solución variacional para la energía	11
2.4. Cálculo de la presión	16
2.5. Cálculo del momento dipolar eléctrico	19

3. Resultados numéricos para la energía, presión y momento dipolar eléctrico

3.1. Introducción	21
3.2. Energía del estado base y procesos de ionización	22
3.3. Propiedades del estado base: presión y momento dipolar eléctrico	25
3.4. Ionización por compresión	29

4. Conclusiones	31
Referencias Bibliográficas	33
Apéndice	35

CAPITULO 1

Introducción

1.1 ANTECEDENTES Y OBJETIVO

Un átomo localizado en la superficie de un sólido tiene propiedades considerablemente distintas que uno localizado en el interior. Por esta razón, el estudio de átomos superficiales se ha ido desarrollando como una rama independiente en la física atómica, que por su gran número de aplicaciones, cobra cada vez mayor importancia.

El primero en abordar el estudio de un átomo superficial fue Levine⁽¹⁰⁾ en 1965, con el objetivo de analizar las propiedades mecánico-cuánticas de una impureza donadora aislado localizado en la superficie de un cristal dieléctrico; por ejemplo un átomo de fósforo en una superficie de silicio, un átomo de cesio en una superficie de cloruro de sodio o de zafiro. El modelo de Levine consiste

en un átomo confinado en un espacio semi-infinito, con el núcleo localizado en la frontera plana que simula la superficie y un electrón de valencia moviéndose en un orbital electrónico. El potencial de superficie idealizado es un potencial coulombiano dentro del dieléctrico e infinito fuera de él y se usaron funciones de onda hidrogenoides con nodos planos para describir el efecto de la frontera. Levine resolvió el problema en forma exacta, encontrando entre otros resultados interesantes, que el estado base de un donador superficial corresponde al estado excitado $2p_z$ hidrogénico; su energía de ionización es sólo una cuarta parte de la de un donador en el interior y debido a la asimetría introducida por la superficie, todas las funciones de onda dan lugar a momentos dipolares no nulos. Este trabajo tiene importantes aplicaciones para el estudio de propiedades ópticas de superficie, la formación de películas delgadas, la catálisis y en general, para fenómenos dominados por efectos de superficie.

A partir del trabajo de Levine, los átomos superficiales han sido tema de muchas investigaciones. Satpathy⁽²⁰⁾ en 1983, presentó las energías exactas y las funciones de onda de un electrón que se mueve en el potencial de un agujero masivo cerca de la superficie rígida de un semiconductor. El potencial de interacción electrón-hueco que utilizó Satpathy fue el mismo que propuso Levine para modelar el efecto de la superficie. La ecuación de Schroedinger para este potencial de interacción es separable en coordenadas esferoidales prolatas, de modo que es posible resolverla en forma exacta. Satpathy analiza la variación de las funciones de onda y las energías de los estados base y primeros estados excitados como función de la distancia del agujero a la superficie; muestra que el estado base de un excitón cambia continuamente de un estado $1s$ hidrogénico, cuando el agujero está completamente en el interior del dieléctrico, a un estado $2p$ hidrogénico cuando el agujero se localiza en la superficie, de acuerdo con los resultados conocidos en ambos límites. El mismo problema fue tratado con un método variacional por Liu y Lin⁽¹⁹⁾, obteniendo resultados muy semejantes. Este trabajo encuentra diversas aplicaciones; por ejemplo, la formación de la capa muerta en superficies e interfaces de semiconductores, el espectro de una superficie reflectante, etc.

Por su parte, Shan *et al.*⁽²¹⁾ desarrollaron en 1984 el método de potencial de imagen para analizar el comportamiento de impurezas en la superficie de un semiconductor, como por ejemplo, un átomo de selenio o telurio reemplazando a uno de astato en una superficie de GaAs. El método del potencial de imagen consiste en considerar el potencial al que está sometido el electrón del átomo donador, como la superposición de una parte real, que es un potencial

coulombiano dentro del dieléctrico, y su imagen virtual fuera del dieléctrico, para obtener las ecuaciones de onda esféricas generalizadas que describen el fenómeno. Shan continúa sus investigaciones en este sentido y posteriormente presenta un análisis de las propiedades de dichas ecuaciones, tales como son las simetrías y las leyes de conservación asociadas; correlaciones entre los números cuánticos y los eigenvalores de la energía en los límites en que el átomo se localiza en la superficie y en el interior del semiconductor, etc.

Es importante hacer notar que todos los trabajos mencionados tienen en común el hecho de que la superficie de frontera es plana y el espacio semi-infinito en que se encuentra el átomo de interés representa el interior del sólido.

El tema del trabajo desarrollado en esta tesis difiere de los anteriores precisamente en las características del espacio semi-infinito que confina al átomo superficial. En este caso se considera una frontera paraboloidal que modela el efecto de los átomos vecinos y la parte del espacio en que se encuentra el átomo estudiado representa el exterior del sólido. Este trabajo forma parte de una línea de investigación cuya motivación surgió del interés por explicar el fenómeno de ionización superficial en muestras de rocas comprimidas que fue reportado por varios grupos experimentales.

En 1975, Shevtsov *et al.*⁽²⁴⁾ detectaron una carga positiva en la superficie de muestras de feldespato al someterlas a presiones en el intervalo de 0 a 80 MPa. Esto indica que en algún momento tuvo lugar una emisión de electrones. Más aun, al medir la corriente asociada con el movimiento de las cargas positivas, encontraron que ésta aumenta a medida que la presión sobre las rocas aumenta también, alcanzando su valor máximo al momento de la fractura.

En 1986, Brady y Rowell⁽²⁾, realizaron varios experimentos con muestras de basalto y de granito en atmósferas controladas de argón, de helio y de agua, con el fin de determinar las posibles causas de la emisión de luz asociada a la fractura de rocas en minas y temblores. La conclusión de tales experimentos es que debe haber exoelectrones con energías cercanas a una unidad atómica (27.2 eV) que excitan las atmósferas en las que se encuentran las muestras rocosas al momento de la fractura, a presiones de 300 MPa.

Guo *et al.*⁽⁵⁾, en 1988, reportan la detección de electrones mediante un contador Geiger-Müller en el momento de la fractura de muestras de granito

comprimidas bajo una presión de 170 Mpa. Tales electrones presentaron energías mayores a los 0.05 MeV.

En un primer intento por explicar este fenómeno, Ley Koo y Rubinstein⁽¹⁷⁾, proponen un modelo de átomos comprimidos confinados en cajas con paredes penetrables, que resulta consistente con la emisión de electrones antes y durante el momento de la fractura. Sin embargo, las energías de dichos electrones para este modelo son un poco mayores de una unidad atómica para las presiones utilizadas en el experimento, y los electrones de alta energía reportados por Guo *et al.*(*ibid*) no pueden ser explicados a través de este mecanismo, ya que se requerirían presiones excesivamente altas para obtener electrones con tales energías.

Surgió entonces la necesidad de crear nuevos modelos que pudiesen dar explicación al fenómeno experimental. En 1990 Ley Koo y García Castelán⁽¹²⁾ proponen el modelo de un átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito con paredes paraboloidales, para estudiar la posibilidad de ionización del átomo por el efecto de confinamiento de los átomos vecinos en la superficie del sólido sujeto a compresión. Resolvieron el problema en forma exacta y encontraron que efectivamente el átomo se ioniza al cerrar la superficie paraboloidal en torno al núcleo, simulando la compresión. En este trabajo, además de calcular la energía del sistema para el estado base y primeros estados excitados, se calculan propiedades como la constante de estructura hiperfina en sus componentes isotrópica y anisotrópica, el momento dipolar eléctrico y la presión. Esta última proporciona información de utilidad para comprender el fenómeno de emisión de electrones por rocas comprimidas.

Posteriormente, en 1993, Ley Koo y Mateos Cortés⁽¹⁵⁾, con el objetivo de investigar cómo depende el efecto de ionización de la geometría confinante, presentan un modelo del átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito con paredes hiperboloidales. Este problema también admite una solución exacta. En paralelo con el trabajo anterior se calculan las mismas propiedades que para el caso de fronteras paraboloidales. La comparación de las componentes isotrópica y anisotrópica de la constante de estructura hiperfina, así como del momento dipolar eléctrico, con las correspondientes al átomo libre, permiten en ambos casos determinar el efecto de la superficie confinante. En cuanto a la ionización de los estados más bajos del átomo de hidrógeno confinado por paredes hiperboloidales, se encontró que la presencia de la frontera hiperboloidal no es suficiente por sí misma para producir la

ionización, ni aun en el caso límite en que la distancia focal tiende a cero, que corresponde a una frontera cónica⁽¹⁶⁾. En contraste, el caso límite cuando la distancia focal tiende a infinito conduce a una frontera paraboloidal, cuya presencia, como ya se dijo, si es suficiente para hacer que el átomo llegue a la ionización. De estos resultados es posible concluir que la forma geométrica de la superficie que limita el espacio semi-infinito en el cual está confinado el átomo de hidrógeno, es determinante para que se produzca o no el fenómeno de ionización.

Sin embargo, todos los modelos antes referidos se restringen a sistemas de tipo hidrogénico. En la literatura es muy reducido el número de trabajos en que se han estudiado átomos con varios electrones y solamente se ha considerado la geometría esférica de confinamiento. Este es el primer trabajo en que se trata un átomo superficial con más de un electrón orbital, en particular un átomo de helio. Dado que este problema no presenta una solución exacta, se utiliza el método variacional, cuya confiabilidad ha sido previamente demostrada por Cruz *et al.*⁽³⁾ para el caso del hidrógeno en la misma situación de confinamiento.

1.2 CONTENIDO DEL TRABAJO

Además de este capítulo introductorio, el presente trabajo de tesis consta de otros tres capítulos, cuyos contenidos se describen brevemente a continuación.

En el capítulo dos se formula el modelo físico del átomo de helio confinado en un espacio semi-infinito limitado por una frontera paraboloidal. A partir del modelo, se escribe la correspondiente ecuación de Schroedinger en coordenadas paraboloidales, utilizando para el término de repulsión entre los electrones el desarrollo armónico del potencial coulombiano en coordenadas paraboloidales realizado por Ley Koo y Góngora⁽¹⁴⁾, que se incluye en el apéndice uno. Dado que el problema no presenta solución exacta, se utiliza el método variacional para calcular la energía del sistema en su estado base. La parte crucial de tales cálculos consiste en la evaluación de las integrales para el valor esperado de la repulsión electrónica con las funciones variacionales que se construyeron a partir de las estudiadas por Cruz *et al.* (ibid) para el caso hidrogenoide. En las siguientes secciones de este capítulo se presentan los cálculos realizados para evaluar algunas propiedades del sistema, a saber, el

momento dipolar eléctrico y la presión, que también se limitan al caso en que el átomo de helio se encuentra en su estado base.

En el capítulo tres se exponen y discuten los resultados numéricos y gráficas del cálculo de la energía y de las demás propiedades estudiadas, como función de la posición de la superficie paraboloidal limitante. Así mismo, se relacionan los valores obtenidos para la presión con el fenómeno de ionización en rocas comprimidas.

Finalmente, el cuarto y último capítulo, es dedicado destacar los puntos más relevantes del trabajo y las conclusiones a las que éstos conducen.

CAPÍTULO 2

Solucion variacional para el estado base del átomo de helio en espacio semi-infinito con frontera paraboloidal

2.1 INTRODUCCION

En este capítulo se aborda el planteamiento y la solución del problema que dió lugar al presente trabajo, a saber, el estudio del átomo de helio confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie paraboloidal.

En la sección 2.2 se formula el modelo físico del sistema; se introduce la ecuación de Schroedinger en coordenadas paraboloidales para el átomo de helio con las respectivas condiciones de frontera. En la sección 2.3 se expone el método de solución variacional utilizado para obtener la energía del estado base como función de la posición de la frontera. A partir de dicha energía y la respectiva función de onda se pueden evaluar algunas propiedades del sistema tales como la presión y el

momento dipolar eléctrico que, naturalmente, también dependen de la posición de la frontera. En la sección 2.4 es propuesta una expresión para calcular la presión antes de que ocurra la primera ionización y las modificaciones correspondientes para el sistema He^+ , cuando ha escapado uno de los electrones. Finalmente, en la sección 2.5 se propone una expresión para el cálculo del momento dipolar eléctrico, que resulta interesante para analizar la distribución de la carga dada la asimetría del espacio confinante.

2.2 FORMULACION DEL MODELO

A diferencia de un átomo en el interior de un sólido, con vecinos en todas direcciones, un átomo superficial no tiene vecinos hacia el exterior. Para modelar la primera situación se han realizado estudios de átomos confinados en volúmenes finitos de geometrías relativamente sencillas como lo son cajas esféricas, paraboloidales o elipsoidales, y la mayoría de estos modelos se han limitado al caso del átomo de hidrógeno. Para sistemas con más de un electrón, como el helio, sólo se encuentran modelos de volúmenes esféricos. En conexión con este trabajo, se realiza por primera vez el estudio del átomo de helio confinado en cajas paraboloidales⁽¹¹⁾; en el límite en que una de las paredes se hace tender a infinito se tiene el problema del átomo de helio en un espacio semi-infinito con frontera paraboloidal, que es precisamente el que se estudia en esta tesis como modelo de un átomo superficial. Este es un campo que aún permanece inexplorado y el hecho de considerar un átomo en un espacio semi-infinito permite analizar la posibilidad de ionización en el helio como se hizo anteriormente con el hidrógeno.

En la figura 2.1 se ilustra el modelo físico del sistema bajo estudio. En este caso la superficie paraboloidal de frontera queda definida únicamente por los vecinos que se tienen en el interior del sólido. El núcleo del átomo de helio se supone fijo en el foco del paraboloide de revolución, punto que se toma como origen del sistema de coordenadas. La región sombreada representa el interior del sólido, conformado por los átomos vecinos. La región 1, exterior al sólido y al paraboloide de revolución, podría ser ocupada por los electrones, pero, por simplicidad se excluye del modelo, puesto que además, la probabilidad de encontrar a los electrones en esta zona es muy baja.

Este modelo es básicamente el mismo que utilizaron Ley Koo y García Castelán⁽¹²⁾ para tratar al átomo de hidrógeno. Las diferencias de tener dos

electrones orbitales en lugar de uno se manifiestan en las ecuaciones que describen al sistema, ya que además de la energía hidrogenoide para cada uno de los electrones, hay que considerar la repulsión interelectrónica.

Dadas las condiciones de frontera del sistema, se utiliza para su descripción el sistema de coordenadas paraboloidales, por lo que previamente se dará una breve descripción del mismo.

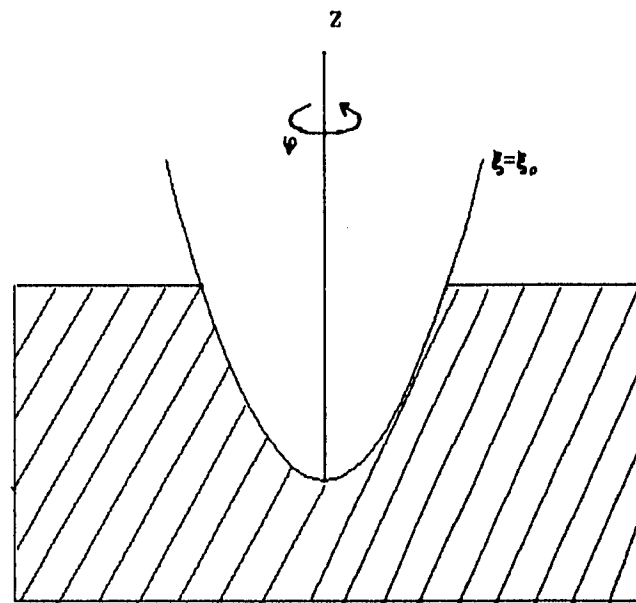


FIGURA 2.1. Átomo de helio confinado en un espacio semi-infinito con paredes paraboloidales.

El sistema de coordenadas paraboloidales, caracterizado por las variables (ξ, η, φ) , se constituye por dos familias de parábolas confocales y ortogonales entre sí, cuyo eje focal es el eje z , de tal modo que al rotar alrededor de éste, se generan dos series de paraboloides confocales y se tiene lo siguiente: las superficies $\xi = \text{constante}$, son paraboloides que abren en dirección positiva del eje z ; $\eta = \text{constante}$, resultan paraboloides que abren en dirección negativa del eje z ; finalmente, dado que φ representa el ángulo azimutal de las coordenadas esféricas, las superficies $\varphi = \text{constante}$, son semiplanos que parten del eje z . La transformación de la base cartesiana a la paraboloidal está dada por:

$$x = \sqrt{\xi\eta} \cos\varphi; \quad y = \sqrt{\xi\eta} \operatorname{sen}\varphi; \quad z = (\eta - \xi)/2.$$

Para el problema del helio es necesario especificar las coordenadas de cada uno de los electrones por separado, sin embargo, dado que no existe diferencia entre ambos, las ecuaciones que determinan su posición con respecto al núcleo son equivalentes matemáticamente. Así pues, las ecuaciones de definición de las coordenadas paraboloidales en términos de las cartesianas, con sus correspondientes dominios son, en notación de Ley Koo y Rubinstein⁽¹⁸⁾:

$$\xi_i = r_i - z_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2} - z_i,$$

$$\eta_i = r_i + z_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2} + z_i,$$

$$\varphi_i = \tan^{-1}(y_i / x_i),$$

$$0 \leq \xi_i < \infty \quad ; \quad 0 \leq \eta_i < \infty \quad ; \quad 0 \leq \varphi_i < 2\pi$$

$$i = 1, 2;$$

en donde los subíndices distinguen a cada uno de los electrones.

Los factores de escala asociados a cada una de estas variables son

$$h_\xi = \frac{1}{2} \sqrt{(\xi + \eta)/\xi}; \quad h_\eta = \frac{1}{2} \sqrt{(\xi + \eta)/\eta}; \quad h_\varphi = \sqrt{\xi\eta}. \quad (2.1)$$

De lo anterior se tiene que la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo para los estados ligados del átomo de helio en un espacio semi-infinito en coordenadas paraboloidales es:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^2 \left[\frac{4}{\xi_i + \eta_i} \left(\frac{\partial}{\partial \xi_i} \xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_i} + \frac{\partial}{\partial \eta_i} \eta_i \frac{\partial}{\partial \eta_i} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} \right] - \sum_{i=1}^2 \frac{2Ze^2}{\xi_i + \eta_i} - \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \Psi = E \Psi, \quad (2.2)$$

donde se puede reconocer que los términos multiplicados por el factor $\hbar^2/2m_e$ corresponden a la energía cinética de cada uno de los electrones; los términos precedidos por el factor $2Z$ corresponden a la energía potencial atractiva entre cada

uno de los electrones y el núcleo; finalmente, el último término corresponde a la repulsión interelectrónica, que depende de la distancia r_{12} de separación entre ambos electrones.

Para expresar este último término se utilizará la expansión armónica del potencial coulombiano en coordenadas paraboloidales llevado a cabo por Ley Koo y Góngora⁽¹⁴⁾, esto es:

$$1/r_{12} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} d\kappa I_m(\sqrt{\kappa}\xi_{<}) K_m(\sqrt{\kappa}\xi_{>}) J_m(\sqrt{\kappa}\eta_i) J_m(\sqrt{\kappa}\eta_j) e^{-im(\varphi_i - \varphi_j)}, \quad (2.3)$$

donde m y κ son las constantes de separación en la solución de la ecuación de Laplace, J_m es una de las funciones de Bessel de primera clase de orden m , y K_m e I_m las funciones modificadas de Bessel, $\xi_{<}$ indica que se debe escoger como argumento de I_m la coordenada ξ_i que resulte menor de las dos, es decir, la del electrón que se encuentre más próximo al núcleo; análogamente $\xi_{>}$ se refiere a la coordenada ξ del electrón que se encuentre más alejado del núcleo.

La superficie de frontera que determina el espacio semi-infinito en el que se encuentra el átomo de interés queda definida por la posición $\xi = \xi_0$, de modo que las soluciones de la ecuación (2.1) están sujetas a las siguientes condiciones de frontera:

$$\Psi(\xi_1 = \xi_0, \eta_1, \varphi_1; \xi_2, \eta_2, \varphi_2) = 0, \quad \Psi(\xi_1, \eta_1, \varphi_1; \xi_2 = \xi_0, \eta_2, \varphi_2) = 0, \quad (2.4a)$$

$$\Psi(\xi_1, \eta_1 \rightarrow \infty, \varphi_1; \xi_2, \eta_2, \varphi_2) = 0, \quad \Psi(\xi_1, \eta_1, \varphi_1; \xi_2, \eta_2 \rightarrow \infty, \varphi_2) = 0. \quad (2.4b)$$

2.3 . SOLUCION VARIACIONAL PARA LA ENERGIA

Una vez planteado el modelo físico, se establecerá el método de solución, a saber, el método variacional, cuya confiabilidad fue previamente probada para el caso del hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por una frontera paraboloidal por Cruz *et al.*⁽³⁾.

El método variacional consiste en proponer una función de prueba que depende de un parámetro α , denominado parámetro variacional, y realizar el cálculo del valor esperado de la energía del sistema en la ecuación (2.1) para dicha función:

$$E(\alpha, \xi_0) = \langle \Psi(\alpha, \xi_0) | H | \Psi(\alpha, \xi_0) \rangle.$$

De esto resulta una expresión para la energía que debe minimizarse con respecto al parámetro variacional, es decir

$$\frac{\partial E(\alpha, \xi_0)}{\partial \alpha} = 0.$$

Por supuesto la elección de la función de prueba debe satisfacer las condiciones de frontera impuestas por la situación de confinamiento. Para el caso del estado base del helio, la función más simple que cumple tales condiciones es

$$\Psi(\xi_1, \eta_1, \varphi_1; \xi_2, \eta_2, \varphi_2) = N^2/2\pi \prod_{i=1}^2 e^{-\alpha(\xi_i + \eta_i)^2} (\xi_i - \xi_0), \quad (2.5)$$

es decir, el producto de dos funciones hidrogénicas que se anula en la posición de la frontera a través del factor $(\xi_i - \xi_0)$. Cada una de tales funciones es normalizada a la unidad, y mediante esta condición se establece el valor de la constante de normalización N , esto es

$$1 = \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \int_0^{\infty} |\Psi_i|^2 dV_i, \quad (2.6)$$

que al introducir el elemento de volumen determinado por los factores de escala (2.1), $dV = d\xi d\eta d\varphi (\xi + \eta)^4$, y realizar los cambios de variables $x = \alpha\xi$; $y = \alpha\eta$ queda

$$1 = (N^2/8\pi) \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} \int_0^{2\pi} d\xi d\eta d\varphi (\xi + \eta)^4 (\xi - \xi_0)^2 e^{-\alpha(\xi + \eta)^2}$$

$$=(N^2/8\pi \alpha^5) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{x_0} \int_0^{x_0} dx dy (x+y)(x-x_0)^2 e^{-(x+y)};$$

haciendo por último las integrales correspondientes, se obtiene la ecuación

$$1 = \frac{N^2}{4\alpha^5} [x_0^2 \gamma(1, x_0) + (x_0^2 - 2x_0) \gamma(2, x_0) + (1 - 2x_0) \gamma(3, x_0) + \gamma(4, x_0)],$$

donde $x_0 = \alpha \xi_0$ y $\gamma(n, x_0)$ es la función gamma incompleta, es decir

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

Así pues, la energía variacional como función de la posición de la frontera, evaluada mediante la ecuación (2.2) y utilizando la función de prueba (2.5) es

$$E(\alpha, \xi_0) = \langle \Psi | K | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{nc} | \Psi \rangle + \langle \Psi | e^2/r_{12} | \Psi \rangle, \quad (2.7)$$

donde la energía cinética está dada por

$$\begin{aligned} \langle \Psi | K | \Psi \rangle = \frac{\hbar^2 N^2}{m_e \alpha^3} [x_0 (1 + \frac{3}{4} x_0) \gamma(1, x_0) - (1 + \frac{5}{2} x_0 + \frac{1}{4} x_0^2) \gamma(2, x_0) + \\ + (7/4 + \frac{1}{2} x_0) \gamma(3, x_0) - \frac{1}{4} \gamma(4, x_0)], \quad (2.8) \end{aligned}$$

que corresponde a dos veces el valor de la energía cinética hidrogenoide; la energía potencial de atracción entre el núcleo y los electrones es

$$\langle \Psi | V_{nc} | \Psi \rangle = \frac{-N^2 e^2}{\alpha^4} [x_0^2 \gamma(1, x_0) - 2x_0 \gamma(2, x_0) + \gamma(3, x_0)], \quad (2.9)$$

que, por supuesto, corresponde a cuatro veces el valor de la energía potencial del hidrógeno, ya que la carga nuclear es el doble en el caso del helio.

Finalmente, el valor esperado de la energía de repulsión entre los electrones se debe calcular introduciendo la expansión armónica del inverso de la distancia interelectrónica en coordenadas paraboloidales dado por la ecuación (2.3), es decir

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | V_{cc} | \Psi \rangle &= \frac{N^4 e^2}{64 \pi^2} \prod_{i=1}^2 \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} d\varphi_i d\xi_i d\eta_i (\xi_i + \eta_i)(\xi_i - \xi_0)^2 1/r_{12} e^{-\alpha(\xi_i + \eta_i)} \\
&= \frac{N^4 e^2}{64 \pi^2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} d\kappa \prod_{i=1}^2 \left\{ \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} d\varphi_i d\xi_i d\eta_i (\xi_i + \eta_i)(\xi_i - \xi_0)^2 \right. \\
&\quad \left. J_m(\sqrt{\kappa}\eta_i) e^{-\alpha(\xi_i + \eta_i)} \right\} e^{-im(\varphi_i + \varphi_j)} I_m(\sqrt{\kappa}\xi_<) K_m(\sqrt{\kappa}\xi_>) \quad (2.10)
\end{aligned}$$

Para el estado base $m = 0$, las integraciones sobre los ángulos φ_1 y φ_2 son inmediatas; las integraciones sobre las coordenadas parabólicas η_1 y η_2 se pueden separar y calcular de manera exacta reduciéndolas a las formas

$$\int_0^{\infty} d\eta e^{-\alpha\eta} J_0(\sqrt{\kappa}\eta) = 1/\alpha e^{-k/4}, \quad (2.11a)$$

$$\int_0^{\infty} \eta d\eta e^{-\alpha\eta} J_0(\sqrt{\kappa}\eta) = 1/\alpha^2 (1/4 k - 1) e^{-k/4}, \quad (2.11b)$$

donde $k = \kappa/\alpha$.

Al separar además las integrales de acuerdo a su dominio de integración, mediante la condición $\xi_1 > \xi_2$, que se elige arbitrariamente ya que los electrones son indistinguibles, la expresión (2.10) toma la forma

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | e^2/r_{12} | \Psi \rangle &= \frac{e^2 N^4}{16} \int_0^{\infty} \alpha dk e^{-k/2} \int_0^{\xi_1} d\xi_1 (\xi_1 - \xi_0)^2 e^{-\alpha\xi_1} \left\{ [K_0(\sqrt{\alpha k}\xi_1) \right. \\
&\quad \int_0^{\xi_1} d\xi_2 (\xi_2 - \xi_0)^2 e^{-\alpha\xi_2} I_0(\sqrt{\alpha k}\xi_2) (1/\alpha^2 \xi_1 \xi_2 + 1/\alpha^3 (\xi_1 + \xi_2) (1/4 k - 1) \\
&\quad \left. + 1/\alpha^4 (1/4 k - 1)^2)] + I_0(\sqrt{\alpha k}\xi_1) \int_{\xi_1}^{\xi_2} d\xi_2 (\xi_2 - \xi_0)^2 e^{-\alpha\xi_2} K_0(\sqrt{\alpha k}\xi_2) \right. \\
&\quad \left. (1/\alpha^2 \xi_1 \xi_2 + 1/\alpha^3 (\xi_1 + \xi_2) (1/4 k - 1) + 1/\alpha^4 (1/4 k - 1)^2) \right\},
\end{aligned}$$

o bien, mediante los cambios de variable $x_1 = \xi_1 \alpha$, $x_2 = \xi_2 \alpha$,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | e^2/r_{12} | \Psi \rangle = & \frac{e^2 N^4}{16 \alpha^9} \int_0^\infty dk e^{-k/2} [F_0^{1,1}(k, x_0) + G_0^{1,1}(k, x_0)] \\ & + (1/4 k - 1) [F_0^{1,0}(k, x_0) + F_0^{0,1}(k, x_0) + G_0^{1,0}(k, x_0) + G_0^{0,1}(k, x_0)] \\ & + (1/4 k - 1)^2 [F_0^{0,0}(k, x_0) + G_0^{0,0}(k, x_0)], \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde

$$F_0^{n,m}(k, x_0) = \int_0^{x_0} e^{-x_1} x_1^n dx_1 K_0(\sqrt{kx_1}) \int_0^{x_1} e^{-x_2} x_2^m dx_2 I_0(\sqrt{kx_2}), \quad (2.13)$$

$$G_0^{n,m}(k, x_0) = \int_0^{x_0} e^{-x_1} x_1^n dx_1 I_0(\sqrt{kx_1}) \int_{x_1}^{x_0} e^{-x_2} x_2^m dx_2 K_0(\sqrt{kx_2}). \quad (2.14)$$

No es posible calcular estas integrales en forma analítica, de modo que fue necesario realizarlas numéricamente utilizando cuadraturas de Gauss-Legendre mediante un programa de computación en Fortran, que se incluye en el apéndice.

La energía correspondiente a la ecuación (2.7) debe, en consecuencia, evaluarse numéricamente también. Las expresiones para la energía cinética (2.8) y para la energía potencial electrón-núcleo (2.9), que se pueden calcular con tanta exactitud como se desee, se suman a la energía de repulsión interelectrónica (2.10), sujetas todas a la condición de normalización (2.6); entonces, para valores fijos de ξ_0 se varía el valor del parámetro α buscando aquel que minimice la energía total. Dada la complejidad de la expresión (2.12), no pudo realizarse un programa que minimizara la energía en forma inmediata, es decir, obteniendo la derivada de la energía total con respecto al parámetro variacional e igualando a cero, así que fue necesario buscar al valor de α que minimizara la energía mediante un método iterativo. Los resultados obtenidos de este proceso se presentan en el siguiente capítulo.

Teniendo como antecedente el trabajo realizado para el hidrógeno en la misma situación de confinamiento, en el cual se produce la ionización por la mera presencia de la frontera, es de esperarse que en el caso del helio, en que existe

repulsión entre los electrones, se produzca también cuando menos una ionización. Una vez que el primer electrón ha sido expulsado, el sistema estará conformado por un ión He^+ y un electrón libre, que es lo más favorable energéticamente. Por tal motivo, en este trabajo se calcula también la energía para el ión He^+ para poder compararla con la del átomo de helio antes de que ocurra la primera ionización y como nueva energía del sistema después de ésta.

2.4 CALCULO DE LA PRESION

En el caso de un átomo confinado en un volumen finito, es posible considerar la presión promedio como el cambio en la energía con respecto al cambio en el volumen total. Sin embargo, en el caso de un átomo confinado en un espacio semi-infinito no puede hacerse de esta forma, ya que el volumen es infinito. Por otra parte, la presión para el átomo de helio en un espacio semi-infinito limitado por una superficie paraboloidal no es uniforme en los diferentes puntos sobre la frontera. Tales razones hacen que sea necesario evaluarla para cada punto de la frontera, así como se hizo para el caso del hidrógeno en la correspondiente situación de confinamiento ⁽¹²⁾, siguiendo las ideas de Hirschfelder ⁽⁶⁾.

Considérese un punto sobre la frontera ($\xi=\xi_0, \eta, \varphi$) y un elemento de área que lo contenga $h_\eta h_\varphi \Delta\eta \Delta\varphi$; el desplazamiento sucesivo a través de todos los elementos de área que contengan a los puntos con el mismo valor de las coordenadas η y φ desde $\xi = 0$ hasta $\xi = \xi_0$, genera un elemento de volumen (figura 2.2), al cual se puede asociar una energía

$$\epsilon(\xi_0, \eta, \varphi) \Delta\eta \Delta\varphi = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^2 \int_0^{\xi_0} \int_{\eta_i=\eta} \int_{\varphi_i=\varphi} \Psi^*(i,j) H \Psi(i,j) h_{\xi_i} h_{\eta_i} h_{\varphi_i} d\xi_i \Delta\eta \Delta\varphi \Big|_{\eta_i=\eta} \Big|_{\varphi_i=\varphi} dV_j, \quad (2.15)$$

donde $\Psi^* H \Psi$ es la densidad de energía o energía por unidad de volumen de ambas partículas. La integración sobre el volumen de la partícula j se hace primero, dando lugar a la densidad de energía de la partícula i ; la suma sobre i y j se realiza

para incluir la contribución de las dos partículas, pero ya que éstas son indistinguibles, sus contribuciones tienen el mismo peso.

El trabajo que los electrones realizan sobre la pared a medida que ésta se cierra en torno al núcleo tiene signo negativo, puesto que la presión que ejercen sobre la frontera se opone al desplazamiento de la misma. Por consiguiente, la presión estará dada por el negativo de la razón de cambio de la energía con respecto al cambio de volumen del elemento considerado. Como cualquier cambio en el volumen se debe a un cambio en la posición de la frontera, finalmente se tiene que la presión es

$$P(\xi=\xi_0, \eta, \varphi) = \frac{-1}{h_\xi h_\eta h_\varphi \Delta\eta\Delta\varphi} \frac{\partial}{\partial \xi_0} \epsilon(\xi_0, \eta, \varphi) \Delta\eta\Delta\varphi. \quad (2.16)$$

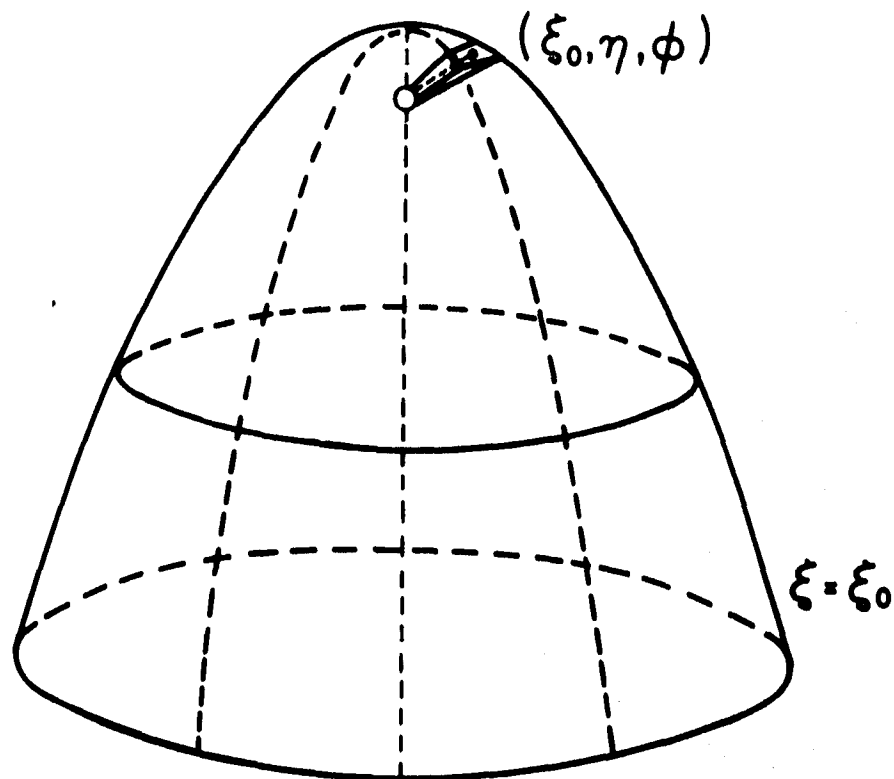


FIGURA 2.2 Elemento de volumen considerado a partir de un punto (ξ_0, η, φ) sobre la frontera.

En la ecuación (2.13), $\varepsilon(\xi_0, \eta, \varphi)$ representa la densidad lineal de energía asociada al elemento de volumen determinado y para una posición dada de la frontera; para evaluarla se utiliza la ecuación de eigenvalores para el Hamiltoniano y la forma explícita de sus eigenfunciones, es decir, $H\Psi = E\Psi$. En la aproximación variacional se utiliza la energía variacional y la función de prueba (2.5) que se usó para calcularla, de lo cual se obtiene

$$\begin{aligned} \varepsilon(\xi_0, \eta, \varphi) &= 2 E(\xi_0, \alpha) \frac{N^2}{2\pi} \int_0^{\xi_0} \frac{(\xi + \eta)}{4} (\xi - \xi_0)^2 e^{-\alpha(\xi + \eta)} d\xi \\ &= E(\xi_0, \alpha) \frac{N^2}{4\pi\alpha^4} e^{-\alpha\eta} (x_0^2 (\gamma(2, x_0) + \alpha\eta \gamma(1, x_0)) \\ &\quad - 2x_0 (\gamma(3, x_0) + \alpha\eta \gamma(2, x_0)) + (\gamma(4, x_0) + \alpha\eta \gamma(3, x_0))). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Para derivar esta expresión con respecto a ξ_0 , a saber

$$\frac{\partial \varepsilon(\xi_0, \eta, \varphi)}{\partial \xi_0} = \frac{N^2 e^{-\alpha\eta}}{4\pi\alpha^4} \left(A(x_0) \frac{\Delta E(\xi_0, \alpha)}{\Delta \xi_0} + E(\xi_0, \alpha) \frac{dA(x_0)}{dx_0} \right),$$

donde

$$\begin{aligned} A(x_0) &= (x_0^2 (\gamma(2, x_0) + \alpha\eta \gamma(1, x_0)) - 2x_0 (\gamma(3, x_0) \\ &\quad + \alpha\eta \gamma(2, x_0)) + (\gamma(4, x_0) + \alpha\eta \gamma(3, x_0))), \end{aligned}$$

la derivada de la energía debe calcularse numéricamente. Esto se hizo, de acuerdo con la definición, evaluando la energía variacional para dos valores de ξ_0 muy próximos entre sí y tomando el cociente de la diferencia entre tales energías y la diferencia de los valores de ξ_0 . La derivada así obtenida se asocia al valor medio del intervalo definido por los valores de ξ_0 . Por supuesto, el cálculo de $A(x_0)$ y su derivada son inmediatos.

En el siguiente capítulo se mostrará que conforme la frontera se cierra en torno al núcleo la energía del átomo de helio aumenta hasta alcanzar el punto en donde ocurre la primera ionización. En este momento el sistema se comporta como un ión He^+ y un electrón libre.

Una vez que el primer electrón es expulsado, la presión se calcula de manera análoga utilizando la energía correspondiente al ión He^+ , que es simplemente

$$E^+(\alpha, \xi_0) = \frac{1}{2}(\langle \Psi | K | \Psi \rangle + \langle \Psi | V | \Psi \rangle), \quad (2.18)$$

donde el primer término, que corresponde a la energía cinética del electrón aún ligado, se obtiene mediante la ecuación (2.8) y el segundo término, la energía potencial electrón-núcleo, está dado por la expresión (2.9). O sea que la presión para el ión He^+ se puede calcular a partir de las ecuaciones (2.14), (2.15) y (2.16).

Los resultados de esta parte del trabajo encuentran una relación directa con el fenómeno experimental de ionización por compresión, que se discutirá en el siguiente capítulo.

2.5 CALCULO DEL MOMENTO DIPOLAR ELECTRICO

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 eléctrico es nulo. Sin embargo, 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. Es decir, el centro de carga de los electrones no coincide con la posición del núcleo y por lo tanto existe un momento dipolar eléctrico. El cálculo de este momento dipolar debido a la presencia de la frontera es importante para modelar los cambios en el comportamiento químico asociados con los efectos de superficie.

Si $\mathbf{r}_i = x_i \mathbf{i} + y_i \mathbf{j} + z_i \mathbf{k}$ es el vector de posición del electrón i con respecto al núcleo, entonces el momento dipolar eléctrico esta dado por

$$\mathbf{d} = \langle \Psi | (-e \sum_{i=1}^2 \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle, \quad (2.19)$$

es decir, el valor esperado del vector de posición de cada uno de los electrones, calculado a partir de la función de onda variacional.

La simetría rotacional alrededor del eje z tiene como consecuencia que los valores esperados de las coordenadas (x, y) de ambos electrones se anulen. Por lo

tanto, el vector del momento dipolar eléctrico se encuentra a lo largo del eje z y apunta en la dirección negativa debido a la carga negativa de los electrones, esto es

$$\begin{aligned} \mathbf{d} &= \langle \Psi | (-e \sum_{i=1}^2 z_i \mathbf{k}) | \Psi \rangle \\ &= 2 \left\{ \frac{-\mathbf{k} e N^2}{8} \int_0^2 \int_0^2 d\xi d\eta (\xi - \xi_0)^2 (\xi + \eta) (\xi - \eta) e^{-\alpha(\xi + \eta)} \right\} \\ &= \frac{-\mathbf{k} e N^2}{4\alpha^6} \int_0^2 \int_0^2 dx dy (x - x_0)^2 (x^2 - y^2) e^{-(x+y)}; \end{aligned}$$

calculando estas integrales se tiene que

$$\begin{aligned} \mathbf{d} &= -\frac{\mathbf{k} e N^2}{4\alpha^6} (x_0^2 (2\gamma(1, x_0) - \gamma(3, x_0)) - 2x_0 (2\gamma(2, x_0) - \gamma(4, x_0)) + \\ &\quad + (2\gamma(3, x_0) - \gamma(5, x_0))). \end{aligned}$$

Los valores de ξ_0 que se utilizan para realizar estos cálculos son aquellos para los cuales se calculó la energía variacional y los valores del parámetro α son, por supuesto, los que respectivamente minimizan el valor de la energía.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados que se obtienen del cálculo de esta propiedad del átomo de helio confinado en un espacio semi-infinito con paredes paraboloidales.

CAPITULO 3

Resultados numéricos para energía, presión y momento dipolar eléctrico

3.1 INTRODUCCION

Una vez planteado el modelo del átomo de helio confinado en un espacio semi-infinito limitado por paredes paraboloidales, como átomo superficial, y el método utilizado para calcular algunas de las propiedades más importantes del sistema, en este capítulo se incluyen los resultados obtenidos.

En la sección 3.2 se presenta una tabla con los valores numéricos de los cálculos variacionales de la energía del estado base como función de la posición de la frontera, se ilustran gráficamente y son analizados incluyendo una breve discusión. En la sección 3.3 se exponen los resultados del cálculo de la presión y del momento dipolar eléctrico; a partir de los primeros se discute la relación entre el modelo de átomo superficial y el fenómeno de ionización por compresión.

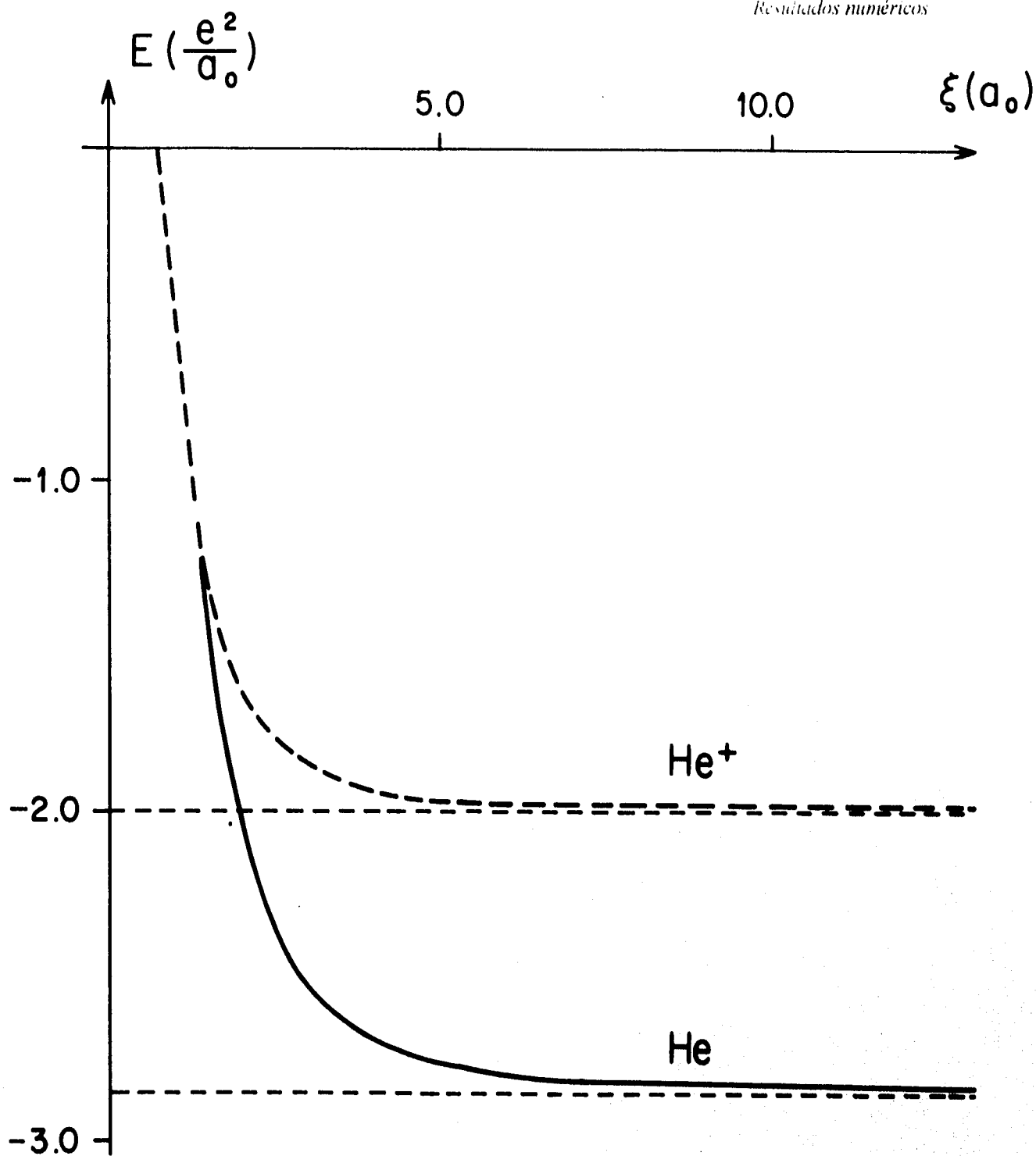
3.2 ENERGIA DEL ESTADO BASE Y LOS PROCESOS DE IONIZACION

En la tabla I se incluyen los resultados del cálculo variacional de la energía. En la primera columna de la izquierda están los valores de la posición de la frontera paraboloidal ξ_0 en orden descendente; la segunda columna corresponde al parámetro variacional α que minimiza la energía; en las columnas siguientes se muestran los valores de la energía cinética K , la energía potencial coulombiana electrón-núcleo, la energía de repulsión interelectrónica y la energía total del átomo de helio; con propósitos comparativos se incluye finalmente el parámetro variacional y la energía del ión He^+ . La unidad de longitud utilizada es el radio de Bohr, denotado por a_0 y las unidades de energía son e^2/a_0 . Se puede ver de inmediato que la energía cinética aumenta monótonicamente conforme la frontera se cierra en torno al núcleo, es decir, cuando el valor de ξ_0 disminuye. En contraste, la magnitud de la energía potencial electrón-núcleo muestra un incremento desde $\xi_0 = \infty$ hasta $\xi_0 \approx 2.3$ y posteriormente disminuye hasta el momento en que tiene lugar la primera ionización. La magnitud de la energía potencial del ión He^+ es mayor que la del átomo de helio en el momento en que ocurre la primera ionización, sin embargo, a partir de dicho instante también disminuye conforme la frontera continua cerrándose hasta que, por supuesto, se anula al ocurrir la segunda ionización. Análogamente, la energía coulombiana de repulsión interelectrónica aumenta al disminuir ξ_0 , alcanzando su máximo valor cuando $\xi_0 \approx 1.8$. Estos comportamientos pueden ser entendidos en términos del efecto de confinamiento. Conforme la distribución electrónica se acerca al núcleo, la atracción entre los electrones y el núcleo aumenta, sin embargo, también aumenta la repulsión entre los electrones puesto que se encuentran más próximos entre sí; de modo que llega un momento en que uno de los electrones comienza a alejarse del núcleo. El efecto neto de la superposición de todos los términos da como resultado un incremento monótonico de la energía total a medida que ξ_0 disminuye. También se puede ver que el parámetro α es mayor para el ión He^+ que para el átomo de helio, aproximadamente en 0.3 unidades. Esto se entiende de inmediato a partir del hecho de que α representa la carga efectiva que actúa sobre cada uno de los electrones, ya que además de la carga nuclear, cada electrón se ve afectado por la presencia del segundo, que genera un efecto de apantallamiento.

TABLA I.

ξ_0 es la posición de la frontera paraboloïdal; α el parámetro variacional; K la energía cinética; V_{nc} V_{nc} la energía coulombiana electrón-núcleo; V_{ee} la energía coulombiana electrón-electrón y E es la energía total para el átomo de helio en estado base confinado en un espacio semi-infinito con paredes paraboloïdales; finalmente se muestran el parámetro variacional α^+ y la energía E^+ para el ión He^+ . (Unidad de longitud, radio de Bohr; unidades de energía, e^2/a_0)

ξ_0	α	K	V_{nc}	V_{ee}	E(α)	α_{He^+}	E_{He^+}
∞					-2.84765		-2.0000
11.5565	1.60	1.43417	-1.69085	1.05880	-2.83625	1.910	-1.99548
7.0000	1.54	1.44977	-1.69388	1.06457	-2.81144	1.850	-1.98586
6.0000	1.515	1.46044	-1.69599	1.06813	-2.79496	1.825	-1.97951
5.3200	1.495	1.47568	-1.70023	1.07309	-2.77648	1.803	-1.97239
5.0000	1.485	1.48715	-1.70385	1.07673	-2.76437	1.7915	-1.96770
4.0000	1.445	1.54242	-1.71932	1.09277	-2.69966	1.745	-1.94222
3.8345	1.435	1.55298	-1.72093	1.09529	-2.68247	1.736	-1.93533
2.9000	1.38	1.68364	-1.75058	1.12647	-2.50859	1.671	-1.86279
2.3500	1.325	1.81612	-1.76501	1.14911	-2.27869	1.616	-1.76077
2.0000	1.27	1.93394	-1.76249	1.16116	-2.02093	1.565	-1.64043
1.8400	1.235	1.99656	-1.75274	1.16343	-1.85438	1.534	-1.55995
1.7600	1.215	2.03138	-1.74540	1.16370	-1.75553	1.515	-1.51128
1.6600	1.18	2.06335	-1.72473	1.15780	-1.61444	1.488	-1.44066
1.5800	1.15	2.09239	-1.70560	1.15215	-1.48548	1.463	-1.37494
1.5000	1.11	2.10791	-1.67389	1.13956	-1.34019	1.432	-1.29955
1.4600	1.09	2.11827	-1.65768	1.13332	-1.26085	1.416	-1.25774
1.45676	1.09	2.12259	-1.65836	1.13403	-1.25422	1.4145	-1.25422
1.4560	-	-	-	-	-	1.414	-1.25340
1.4500	-	-	-	-	-	1.411	-1.24682
1.4000	-	-	-	-	-	1.387	-1.18926
1.3000	-	-	-	-	-	1.329	-1.05773
1.2000	-	-	-	-	-	1.252	-0.90101
1.1000	-	-	-	-	-	1.148	-0.71546
1.0000	-	-	-	-	-	1.000	-0.50000
0.9000	-	-	-	-	-	0.774	-0.26314
0.8000	-	-	-	-	-	0.377	-0.04853
0.7700	-	-	-	-	-	0.180	-0.00956
0.75243	-	-	-	-	-	0.025	-0.00016

**FIGURA 3.1.**

La curva sólida representa la energía del estado base del átomo de helio confinado en un espacio semi-infinito limitado por una frontera paraboloidal; la curva punteada corresponde a la energía del ión He^+ en la misma situación de confinamiento. Las líneas punteadas horizontales representan los comportamientos asintóticos de ambas curvas.

En la figura 3.1 se ilustran la energía del átomo de helio y del ión He^+ como función de la posición de la frontera paraboloidal a través de las curvas sólida y punteada, respectivamente; las líneas punteadas horizontales corresponden a los valores asintóticos de -2.847656 y -2.0 para el átomo y el ión libres calculados con las correspondientes funciones variacionales. Conforme la frontera se cierra en torno al núcleo, la energía del átomo de helio aumenta más rápido que la del ión He^+ , así que para valores menores que $\xi_0 \approx 1.45676$, donde ambas curvas se cruzan, resulta energéticamente favorable para el sistema tomarse en un ión He^+ y un electrón libre. Esto significa que dicho valor de la frontera corresponde precisamente al momento en que ocurre la primera ionización. El segundo umbral de ionización ocurre cuando la energía del ión He^+ se hace cero, en la figura este es el punto donde la curva de energía se cruza con el eje horizontal, aproximadamente cuando $\xi_0 \approx 0.75$.

3.3 PROPIEDADES DEL ESTADO BASE: PRESION Y MOMENTO DIPOLAR ELECTRICO

En la tabla II se presentan los valores calculados del momento dipolar eléctrico y de la presión del átomo de helio para diferentes posiciones de la frontera paraboloidal. Dada la manera en que se calculó la presión, es necesario especificar además la situación *sobre* la frontera, es decir, el valor correspondiente de la otra coordenada parabólica η que intersecta a la coordenada ξ , puesto que como ya se mencionó, la presión no es uniforme a través de la superficie limitante. El momento dipolar eléctrico se da en unidades de $-ea_0$ y las unidades en que se calculó la presión son e^2/a_0^4 . Por supuesto, para el átomo libre tanto el momento dipolar como la presión son nulos.

El momento dipolar incrementa su magnitud conforme ξ_0 disminuye hasta que ocurre la primera ionización, alcanzando entonces un máximo relativo de 1.27636. Inmediatamente después de que el primer electrón ha sido expulsado, como consecuencia lógica de la disminución de la carga, el momento dipolar decrece bruscamente, sin embargo, al seguirse cerrando la frontera, crece de nuevo en forma monótona. La figura 3.2 ilustra estas variaciones del momento dipolar como función de la posición de la frontera.

Con respecto a la presión, el valor $\eta = 0$ corresponde al vértice de la pared paraboloidal, donde la presión es máxima; los puntos con valores mayores de la coordenada η se alejan del vértice y la presión disminuye rápidamente en tales posiciones. Para apreciar este comportamiento se incluye la presión para tres valores

diferentes de η además de $\eta = 0$. Por otra parte, para cada una de las diferentes posiciones sobre la frontera, la presión presenta dos máximos, que se relacionan directamente con los dos umbrales de ionización descritos en la sección 3.2 e ilustrados en la figura 3.1. En el caso del átomo de hidrógeno en la misma situación de confinamiento estudiado por Ley Koo y García Castelán ⁽¹²⁾ la presión presenta un sólo máximo que corresponde a la única ionización. Tales máximos se desplazan ligeramente hacia la izquierda, es decir, hacia valores menores de ξ_0 , conforme la variable η se aleja del vértice, este hecho puede ser entendido en términos de que cada uno de los electrones se van alejando del núcleo en el instante previo a su ionización, o sea que la distribución electrónica se va desplazando hacia el exterior. En la figura 3.3 se muestran las gráficas para la presión como función de ξ para $\eta = 0$, $\eta = 1$ y $\eta = 2$; en la posición $\eta = 6$ los valores de la presión son demasiado pequeños como para apreciarse gráficamente, dada la escala que se utilizó.

TABLA II

ξ_0 es la posición de la frontera paraboloidal; $d(-ea_0)$ es el momento dipolar eléctrico y $P(e^2/a_0^4)$ la presión para distintas posiciones sobre la frontera η del átomo de helio confinado en un espacio semi-infinito limitado por paredes paraboloidales

ξ_0	α	d	$P(\eta=0.0)$	$P(\eta=1.0)$	$P(\eta=2.0)$	$P(\eta=6.0)$
11.5565	1.60	0.13765	0.05662	0.01951	0.00533	0.00001
7.005	1.54	0.24462	0.17757	0.05895	0.01612	0.00005
6.000	1.515	0.29332	0.25690	0.08409	0.02304	0.00008
5.000	1.485	0.36121	0.40050	0.12842	0.03519	0.00013
4.005	1.445	0.46097	0.68860	0.21541	0.05913	0.00023
2.900	1.38	0.63790	1.44192	0.44169	0.12287	0.00057
2.005	1.27	0.90311	2.69591	0.87236	0.26119	0.00178
1.760	1.215	1.02315	3.02900	1.04028	0.32832	0.00276
1.500	1.11	1.23413	3.01381	1.20155	0.42540	0.00548
1.460	1.09	1.27636	2.95319	1.21805	0.44147	0.00618
1.450	1.411	0.89761	3.66140	0.96384	0.24222	0.00089
1.200	1.252	1.13233	3.51786	1.14290	0.34148	0.00240
1.000	1.000	1.58123	2.20128	1.11446	0.44734	0.00897
0.900	0.774	2.18782	1.06198	0.89757	0.47230	0.02427
0.770	0.180	10.73643	0.01092	0.09983	0.10444	0.06156

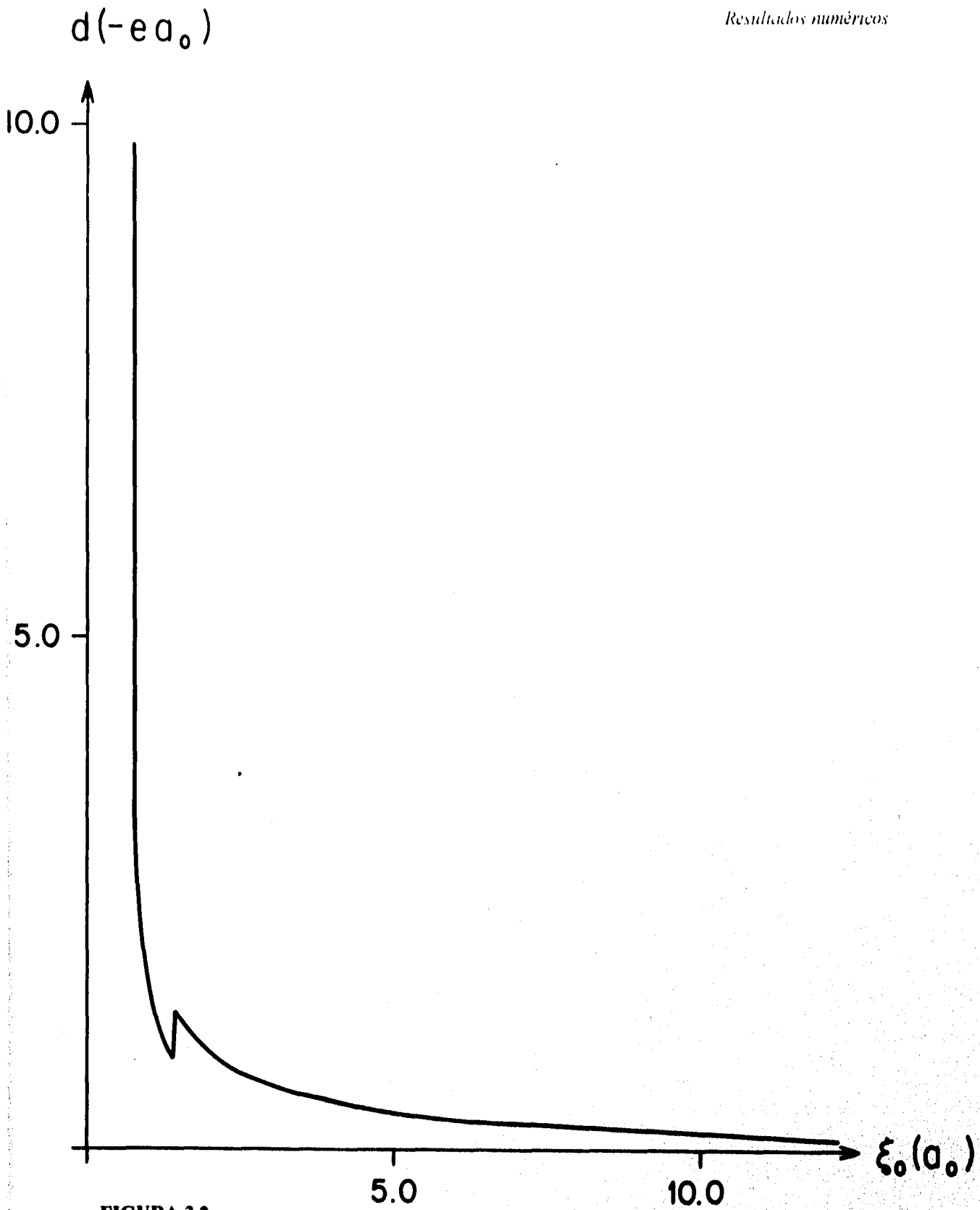


FIGURA 3.2
Momento dipolar eléctrico para el átomo de helio confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie paraboloidal como función de la posición de la frontera

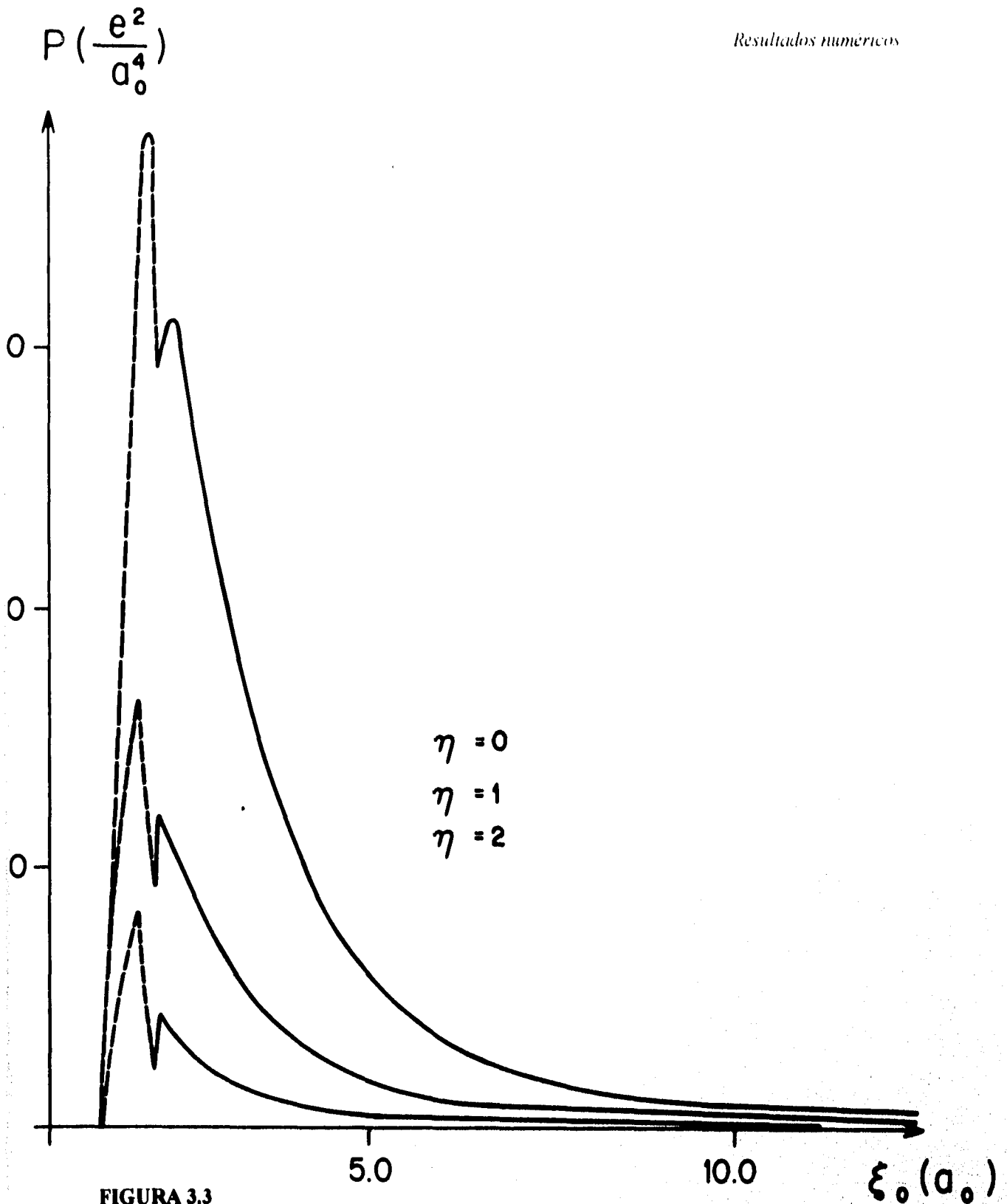


FIGURA 3.3

Presión en el átomo de helio limitado por una superficie paraboloidal como función de la posición de la frontera; las diferentes curvas corresponden a distintas posiciones sobre la frontera. La parte sólida de las curvas corresponde a la presión del átomo de helio antes de la primera ionización; la parte punteada corresponde a la presión del ión He^+ .

3.4 IONIZACION POR COMPRESION

En la sección anterior se estableció la relación entre la presión y las sucesivas ionizaciones del átomo de helio en un espacio semi-infinito con frontera paraboloidal como modelo de un átomo superficial. En esta sección se discute cómo los resultados de este modelo microscópico se pueden utilizar para entender el fenómeno de emisión de exoelectrones por rocas comprimidas. Es necesario reconocer que el concepto de presión que se utiliza a nivel de la interacción de un átomo individual y sus vecinos es diferente del concepto de presión aplicada en los experimentos de compresión de rocas. Estos conceptos se discuten en los párrafos siguientes, y la conexión entre ambos tipos de presión, a nivel atómico y a nivel macroscópico, se esboza en el párrafo final de acuerdo a los métodos de la mecánica estadística. Para facilitar la comparación entre los valores de la presión obtenidos aquí con los valores experimentales, las unidades se traducen a pascuales; el factor de conversión correspondiente se obtiene de inmediato $e^2/a_0^4 = 3 \times 10^{13}$ Pa.

Para interpretar los resultados desde el punto de vista microscópico hay que destacar el hecho de que la presión, además de ser función de la posición de la frontera, también depende de la posición *sobre* la frontera. De modo que al calcular la presión se están evaluando valores *locales* que presentan grandes variaciones dependiendo de su ubicación en la superficie limitante. Esto se observa de inmediato en la figura 3.3 comparando las curvas para los diferentes valores de η . En particular la región correspondiente al vértice del paraboloide sufre la presión máxima, que es debida a los átomos interiores del sólido; sus valores se encuentran entre 10^{12} y 10^{14} Pa. En contraste, las regiones laterales colindan con otros átomos de superficie que ejercen una presión considerablemente menor, por ejemplo para $\eta = 6$ son del orden de 10^8 a 10^{12} Pa. Por lo tanto, un valor representativo de la presión asociada a un átomo individual será el promedio de los valores locales sobre una porción significativa de la frontera paraboloidal. Desde luego, no se puede tomar la frontera infinita completa, ya que la presión promediada sería cero. En todo caso, la presión promedio será varios órdenes de magnitud menor que la presión máxima.

Por otro lado, en los experimentos de compresión de rocas, es necesario distinguir entre el valor de la presión aplicada y los valores de la presión en diferentes porciones de la muestra. Esto es, en el caso de aplicar presión sobre un fluido por ejemplo, ésta se transmite de manera uniforme en todas direcciones debido a la homogeneidad del medio y a la gran movilidad de los átomos que lo conforman. Sin embargo, en el caso de sólidos heterogéneos como las rocas que se comprimen, los átomos se encuentran prácticamente estáticos y los espacios entre ellos pueden ser muy diferentes en las distintas regiones del sólido; además, la

presión que ejercen los átomos interiores entre sí y sobre los átomos superficiales, y la que ejercen los átomos superficiales entre sí, son diferentes. En consecuencia, al aplicar una presión externa sobre un material de este tipo no se transmitirá uniformemente, sino que existiran fluctuaciones muy grandes de una región a otra. El factor de concentración de esfuerzos, que es cociente del valor local de la presión y el valor de la presión aplicada, cuantifica este tipo de fluctuaciones. Los valores típicos de estos factores son de 10^3 a 10^4 Pa en el caso de rocas⁽¹³⁾.

Ahora se está en posición de realacionar los conceptos y los valores de la presión promediada para un átomo y la presión aplicada en los experimentos de compresión de rocas. De acuerdo con los métodos de la mecánica estadística se tendría que suponer un ensamble de átomos confinados, recordando que el confinamiento representa el efecto de los vecinos; la presión macroscópica será el promedio de la presión sobre el ensamble. En particular la emisión de exoelectrones por parte de las rocas comprimidas corresponde a la ionización de los átomos superficiales. La presión promediada a nivel atómico para átomos en situaciones de ionización se encuentra en el intervalo de 10^8 a 10^{12} Pa, lo cual es consistente con los valores experimentales de la presión aplicada tomando en cuenta el factor de concentración de esfuerzos.

CAPITULO 4

Resumen, conclusiones y perspectivas.

En el capítulo 2 se formuló el modelo del átomo de helio en un espacio semi-infinito limitado por una frontera paraboloidal. Se planteó el método variacional de solución para obtener la energía del estado base con la función de prueba más sencilla que satisface las condiciones de frontera de la geometría confinante, ecuación (2.5). A partir de dicha función de prueba y de la energía variacional se evaluaron el momento dipolar eléctrico y la presión. En el capítulo 3, tablas 3.1 y 3.2, se presentaron los valores numéricos de tales cantidades físicas como función de la posición de la frontera; las variaciones e interconexiones entre dichos valores se discutieron e ilustraron a través de las figuras 3.1, 3.2 y 3.3. En particular, la relación existente entre las variaciones de la energía y de la presión se pueden apreciar combinando las figuras 3.1 y 3.3. En la sección 3.4 se confrontaron los valores calculados para la presión a nivel atómico con los datos reportados en los experimentos de rocas comprimidas para explicar el fenómeno de emisión de exoelectrones con base en nuestro modelo.

Los resultados del trabajo realizado nos conducen a la conclusión de que, tal como se había supuesto, la mera presencia de la frontera es suficiente para que tenga lugar la ionización de ambos electrones por parte del átomo de helio y mediante un breve análisis cuantitativo se muestra que el modelo aquí desarrollado es además consistente con los experimentos de compresión de rocas. Este trabajo constituye una extensión del estudio que se realizó para el átomo de hidrógeno en la misma situación de confinamiento. Por otra parte, comparando el momento dipolar eléctrico del átomo de helio en un espacio semi-infinito con las propiedades del átomo libre o encerrado en un volumen finito es posible caracterizar los efectos de la superficie, así como se hizo para el caso hidrogénico.

Es necesario reconocer que la función de prueba utilizada es demasiado simple, y por lo tanto la precisión de los resultados es baja, sin embargo el esquema cualitativo es simple y consistente con la física del problema, de modo que no se espera que cambie al buscar más precisión en los resultados.

La investigación desarrollada en esta tesis se puede extender en varias direcciones. Una extensión inmediata es considerar sistemas tipo helio de átomos más pesados, como los iones Li^+ y Be^{++} , a partir de la misma función de prueba utilizada. Pero para obtener mayor precisión en los resultados y poder incluir también el caso del sistema H^- es necesario proponer una función de prueba más realista, que distinga entre un orbital interno y uno externo, es decir, que contenga dos parámetros variacionales. En este sentido los trabajos que se han realizado para el helio libre dan la pauta para proponer nuevas funciones de prueba que mejoren los resultados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abramowitz M. and Stegun I.A. 1965 *Handbook of Mathematical Functions* (New York: Dover).
2. Brady B.T. and Rowell G. A. 1986 *Nature* **321**, 488.
3. Cruz S.A., Ley Koo E., Marín J.L. and Taylor-Armitage A. 1995 *Int. J. Quantum Chem.* **54**, 3.
4. Guo Z.Q., Ley Koo E., You J.H. and Shih X.J. 1989 *Diqiu Wuli Xuebao (Acta Geophysica Sinica)*. **32**, 173.
5. Guo Z.Q., Zhou D.H., Shih X.J., Ma F.S., Xi D.Y., Cheng C.J. and Zhou Z.W. 1988 *Diqiu Wuli Xuebao (Acta Geophysica Sinica)* **31**, 566.
6. Hirschfelder J.O. 1978 *J. Chem. Phys.* **68**, 5151.
7. Jiang T.F. and Shan Y. 1985 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 3399.
8. Kovalenko A.F., Sovyak E.N. and Golovko M.F. 1987 *Phys. Stat. Sol. (b)* **155**, 549.
9. Lawn B.R. and Wilshaw T.R. 1975 *Cambridge University Press*.
10. Levine J.D. 1965 *Phys. Rev. A* **140**, 586.
11. Ley Koo E. and Flores Flores A. (por publicarse)
12. Ley Koo E. and García Castelán R.M. 1991 *J. Phys. A: Math. Gen.* **24**, 1481.
13. Ley Koo E., Guo Z.Q., Shi X.J. and You J.H. 1989 *Chinise Journal of Geophys.* **32**, 105.
14. Ley Koo E. y Góngora A. 1994 *Rev. Mex. Fís.* **39**, 785.
15. Ley Koo E. and Mateos Cortés S. 1993 *Am. J. Phys.* **61**, 246.
16. Ley Koo E. and Mateos Cortés S. 1993 *Int. J. Quantum Chem.* **Vol. 46**, 609-622.
17. Ley Koo E. and Rubinstein S. 1979 *J. Chem. Phys.* **71**, 351.
18. Ley Koo E. and Rubinstein S. 1980 *J. Chem. Phys.* **73**, 887.
19. Liu Z. and Lin D.L. 1983 *Phys. Rev. B.* **28**, 4413.
20. Satpathy S. 1983 *Phys. Rev. B.* **28**, 4585
21. Shan Y., Jiang T.F. and Lee Y.C. 1985 *Phys. Rev. B.* **31**, 5487.

22. Shan Y. 1987 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20**, 4275.
23. Shan Y., Lu P.C. and Tseng H.C. 1987 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20**, 4285.
24. Shevstov G.I., Migunov N.I., Sobolev G.A. and Kolzov E.V. 1975 *Doklady Akademii Nauk SSSP Proc. Academy Sci. USSR) Geophysics* **225**, 313.
25. You J.H., Ye Z.G. and Du M.L. 1990 *Phys. Rev. B.* **41**, 8180.

APÉNDICE

El valor esperado de la energía coulombiana de repulsión interelectrónica para la función de prueba de la ecuación (2.5) es evaluada mediante la ecuación (2.12) y se calcula utilizando el programa de cómputo en Fortran que se describe brevemente y se expone a continuación.

La expresión (2.12) se dividió para el cálculo en dos partes, una de las cuales agrupa todas las integrales de la forma $F_0^{n,m}(k, x_0)$ y la otra a las integrales $G_0^{n,m}(k, x_0)$, a saber

$$I_1 = \frac{e^2 N^4}{16\alpha^9} \int_0^\infty dk e^{-k/2} (F_0^{1,1}(k, x_0) + (1/4 k - 1)(F_0^{1,0}(k, x_0) + F_0^{0,1}(k, x_0)) \\ + (1/4 k - 1)^2 F_0^{0,0}(k, x_0)), \quad (A1)$$

$$I_2 = \frac{e^2 N^4}{16\alpha^9} \int_0^\infty dk e^{-k/2} (G_0^{1,1}(k, x_0) + (1/4 k - 1)(G_0^{1,0}(k, x_0) + G_0^{0,1}(k, x_0)) \\ + (1/4 k - 1)^2 G_0^{0,0}(k, x_0)), \quad (A2)$$

donde que $F_0^{n,m}(k, x_0)$ y $G_0^{n,m}(k, x_0)$ están dadas por las expresiones (2.13) y (2.14) respectivamente.

Las integrales I_1 e I_2 se calcularon mediante cuadraturas de Gauss-Legendre y Gauss-Laguerre. El máximo orden de cuadratura con que se cuenta en el programa es de 48. Sin embargo, haciendo pruebas para el caso del átomo de helio libre, cuyo valor de la energía con la correspondiente función de prueba ya ha sido calculado, se encontró que la precisión no es suficiente con tal cuadratura, por lo que resultó necesario realizar una división más fina mediante una malla irregular que depende de la contribución de las diferentes regiones del dominio de cada variable. Cabe destacar el hecho de que tal subdivisión en intervalos irregulares depende de la posición de la frontera x_0 .

Finalmente, en la última parte del programa se incluye el cálculo exacto de las energías cinética y potencial electrón-núcleo, dadas por las ecuaciones (2.8) y (2.9) respectivamente, de modo que los resultados que arroja el programa corresponden a la energía total del átomo de helio confinado en un espacio semi-infinito con fronteras paraboloidales, como función de la posición de la frontera.

C*****
 C***** TODOS LOS CALCULOS SE EFECTUAN EN DOBLE PRECISION *****
 C*****

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
 INTEGER IOPT, IER
 DOUBLE PRECISION MMBSK0, MMBSI0

1 Parameter(NFLA=52,NCLA=45,NFLE=96,NCLE=22,IZB=600,
 NQLA=60,NQLE=110,IDIM=101)

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

1 DIMENSION G(NFLE),RJ(IDIM),G1(IDIM),S(NFLE),RM(IDIM),
 1 PK(NFLA),Q1(IDIM),S1(IDIM),RK(IDIM),
 1 RI(NFLE),Y(NFLE),Z(NFLE),U(NFLE),Q(NFLE)

1 DIMENSION G2(NFLE),RJ1(IDIM),G3(IDIM),S2(NFLE),RM1(IDIM),
 1 PK1(NFLA),Q3(IDIM),S3(IDIM),RK1(IDIM),
 1 RI1(NFLE),Y1(NFLE),Z1(NFLE),U1(NFLE),Q2(NFLE)

1 DIMENSION GP(NFLE),RJP(IDIM),G1P(IDIM),SP(NFLE),RMP(IDIM),
 1 PKP(NFLA),Q1P(IDIM),S1P(IDIM),RKP(IDIM),
 1 RIP(NFLE),Y2(NFLE),Z2(NFLE),U2(NFLE),QP(NFLE)

DATA PI/3.141592653589793238462643/

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

C Asignamos archivos de entrada y salida.

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

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

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

Read(1,9550) (XLA(IND, 45),IND=1,52)
 9550 Format(X,'XLA(IND,45) =',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(1,8550) (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(1,8000) (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   Continúe

```

```

C   WRITE(6,*)'DAME EL ORDEN DE LA CUADRATURA LEGENDRE'
C   READ(6,7750)NNLE
C7750 FORMAT(I4)

```

```

c   WRITE(6,*)'DAME EL VALOR DEL PARAMETRO ALFA'
c   READ(6,7650)ALF
c7650 FORMAT(F9.6)

```

```

C   WRITE(6,*)'DAME LA xsi0-FRONTERA'
C   READ(6,7625)xsi0
C7625 FORMAT(F8.5)

```

```

C*****
C*****PARTICION EN INTERVALOS*****
C*****

```

```

NNLE = 48
N2INT = 1
XSI0 = 1.635
alf = 1.17
B = 15D0
JLE = (NNLE - 4)/2
NND = 2*NNLE
IOPT = 1

```

```

DO 7500 I = 1,7
RM(I) = 0D0
II = I + 1
RM(2) = 0.1
RM(3) = 0.2
RM(4) = 0.3
RM(5) = 0.4
RM(6) = 0.5
RM(7) = 1.5
RM(8) = 15.0

```

```

DO 7400 II=1,NND
U(II) = ((RM(II) - RM(I))/2D0)*XLE(II,JLE) +
1      (RM(II) + RM(I))/2D0

```

```

DO 7300 J = 1,10
RK(1) = 0D0
J1 = J + 1
RK(2) = 0.1
RK(3) = 0.2
RK(4) = 0.3
RK(5) = 0.4

```

```

RK(6) = 0.5
RK(7) = 0.7
RK(8) = 0.9
RK(9) = 1.2
RK(10) = 1.5
RK(11) = alf*ksi0

DO 7200 JJ=1,NND
Y(JJ) = ((RK(J1) - RK(J))/2D0)*XLE(JJ,JLE) +
1      (RK(J1) + RK(J))/2D0

DO 7150 K = 1,N2INT
RJ(1) = 0D0
K1 = K + 1
RJ(K1) = (B*K)/N2INT

DO 7100 KK=1,NND
Z(KK) = ((RJ(K1) - RJ(K))/2D0)*XLE(KK,JLE) +
1      (RJ(K1) + RJ(K))/2D0
C*****
ARGI = DSQRT((2D0*U(II)*Z(KK)*Y(JJ))/B)

IF(ARGI.LT.85D0) THEN
BSI0 = MMBSI0(IOPT,ARGI,IER)
ELSE IF(ARGI.GE.85D0) THEN
DO 4600 IL=1,96
RI(IL) = WLE(IL,22)*DEXP(ARGI*
1      DCOS((PI/2d0)*(XLE(IL,22) + Id0)))
4600 Continue

SUMI = 0D0
DO 4500 JI=1,96
SUMI = SUMI + RI(JI)
4500 Continue

BSI0 = (1d0/2d0)*SUMI
END IF
C*****
G(KK) = WLE(KK,JLE)*BSI0*DEXP(-(Z(KK)*Y(JJ)/B))*
1      ((1D0-(U(II)/2D0))**2 + (1D0-(U(II)/2D0))*
1      (Y(JJ)*(Z(KK)/B)+1D0))+(Z(KK)*(Y(JJ)**2)/B))*
1      (alf*ksi0 - (Z(KK)*Y(JJ)/B))**2
7100 CONTINUE

SUMI = 0D0
DO 7000 M=1,NND
SUMI = SUMI + G(M)
7000 CONTINUE

G1(K) = (RJ(K1)-RJ(K))*SUMI/2D0
7150 CONTINUE

SUM2 = 0D0
DO 6900 L=1,N2INT

```

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

```

SUM2 = SUM2 + G1(L)
6900 CONTINUE
C*****
ARGK = DSQRT(2D0*Y(JJ)*U(II))

IF(ARGK.LT.85D0) THEN
BSK0 = MMBSK0(IOPT,ARGK,IER)
ELSE IF(ARGK.GE.85D0) THEN
DO 4800 IK=1,52
PK(IK0) = (WLA(IK0,45)/XLA(IK0,45))
1          *DEXP(-((ARGK**2)/(4d0*XLA(IK0,45))))
4800 CONTINUE

SUMK = 0D0
DO 4700 IK = 1,52
SUMK = SUMK + PK(IK)
4700 CONTINUE

BSK0 = (1d0/2d0)*SUMK
END IF
C*****
Q(JJ) = WLE(JJ,JLE)*SUM2*BSK0*Y(JJ)*DEXP(-Y(JJ))
1          *((alf*xi0 - Y(JJ))**2)
7200 CONTINUE

SUM3=0D0
DO 6800 KK=1,NND
SUM3 = SUM3 + Q(KK)
6800 CONTINUE

Q1(J) = (RK(J1)-RK(J))*SUM3/2D0
7300 CONTINUE

SUM4=0D0
DO 6700 LL=1,10
SUM4 = SUM4 + Q1(LL)
6700 CONTINUE

S(II) = DEXP(-U(II))*WLE(II,JLE)*SUM4
7400 CONTINUE

SUM5 = 0D0
DO 6600 MM=1,NND
SUM5 = SUM5 + S(MM)
6600 CONTINUE

S1(I) = ((RM(II)-RM(I))*SUM5)/2D0
7500 CONTINUE

SUM6 = 0D0
DO 6500 IM=1,7
SUM6 = SUM6 + S1(IM)
6500 CONTINUE
C*****

```

```

DO 1750 IA = 1,7
RM1(1) = 0D0
IA1 = IA + 1
RM1(2) = 0.1
RM1(3) = 0.2
RM1(4) = 0.3
RM1(5) = 0.4
RM1(6) = 0.5
RM1(7) = 1.5
RM1(8) = 15.0

DO 1740 IIA=1,NND
1 U1(IIA) = ((RM1(IA1) - RM1(IA))/2D0)*XLE(IIA,JLE) +
      (RM1(IA1) + RM1(IA))/2D0

DO 1730 JA = 1,10
RK1(1) = 0D0
JA1 = JA + 1
RK1(2) = 0.1
RK1(3) = 0.2
RK1(4) = 0.3
RK1(5) = 0.4
RK1(6) = 0.5
RK1(7) = 0.7
RK1(8) = 0.9
RK1(9) = 1.2
RK1(10) = 1.5
RK1(11) = alf*ksi0

DO 1720 JJA=1,NND
1 Y1(JJA) = ((RK1(JA1) - RK1(JA))/2D0)*XLE(JJA,JLE) +
      (RK1(JA1) + RK1(JA))/2D0

DO 1715 KA = 1,N2INT
RJ1(1) = -1D0
KA1 = KA + 1
RJ1(KA1) = (KA - N2INT)/N2INT

DO 1710 KKA=1,NND
1 Z1(KKA) = ((RJ1(KA1) - RJ1(KA))/2D0)*XLE(KKA,JLE) +
      (RJ1(KA1) + RJ1(KA))/2D0
C*****
1 ARGK2 = DSQRT(U1(IIA)*(Z1(KKA)*(ALF*XSIO-Y1(JJA))
      +ALF*XSIO+Y1(JJA)))

IF(ARGK2.LT.85D0) THEN
BSK0A = MMBSK0(IOPT,ARGK2,IER)
ELSE IF(ARGK2.GE.85D0) THEN
DO 1480 IK1=1,52
1 PK1(IK1) = (WLA(IK1,45)/XLA(IK1,45))
      *DEXP(-((ARGK2**2)/(4d0*XLA(IK1,45))))
1480 Continue

SUMK1 = 0D0

```

```

DO 1417 IK = 1,52
    SUMK1 = SUMK1 + PK1(IK)
1417  Continue

    BSK0A = (1d0/2d0)*SUMK1
    END IF
C*****
G2(KKA) = WLE(KKA,JLE)*BSK0A*DEXP(-(Z1(KKA)/2D0)*(ALF*XSIO
1      -Y1(JJA)))*((1D0 - (U1(IIA)/2D0))**2 + (1D0/2D0)
1      *(1D0-(U1(IIA)/2D0))*(Z1(KKA)* (ALF*XSIO-Y1(JJA))
1      +ALF*XSIO + 3D0*Y1(JJA)) + (1D0/2D0)*Y1(JJA)*(Z1(KKA)
1      *(ALF*XSIO - Y1(JJA)) + (ALF*XSIO + Y1(JJA))))*
1      ((1D0 - Z1(KKA))**2)

1710  CONTINUE

    SUM7 = 0D0
    DO 1700 M=1,NND
        SUM7 = SUM7 + G2(M)
1700  CONTINUE

    G3(KA) = (RJ1(KA1)-RJ1(KA))*SUM7/2D0
1715  CONTINUE

    SUM8 = 0D0
    DO 1690 L=1,N2INT
        SUM8 = SUM8 + G3(L)
1690  CONTINUE
C*****
    ARG12 = DSQRT(2D0*Y1(JJA)*U1(IIA))

    IF(ARG12.LT.85D0) THEN
    BS10A = MMBS10(IOPT,ARG12,IER)
    ELSE IF(ARG12.GE.85D0) THEN
        DO 4160 I1=1,96
            RI1(I1) = WLE(I1,22)*DEXP(ARG12*
1      DCOS((PI/2d0)*(XLE(I1,22) + 1d0)))
4160  Continue

    SUM11 = 0D0
    DO 1450 J1 = 1,96
        SUM11 = SUM11 + RI1(J1)
1450  Continue

    BS10A = (1d0/2d0)*SUM11
    END IF
C*****
    Q2(JJA) = WLE(JJA,JLE)*SUM8*BS10A*DEXP(-(3D0*Y1(JJA))/2D0)
1      *((ALF*XSIO - Y1(JJA))**5)
1720  CONTINUE

    SUM9=0D0
    DO 1680 KK1=1,NND
        SUM9 = SUM9 + Q2(KK1)

```



```

1680 CONTINUE

      Q3(JA) = (RK1(JA1)-RK1(JA))*SUM9/2D0
1730 CONTINUE

      SUM10=0D0
      DO 6170 LL=1,10
          SUM10 = SUM10 + Q3(LL)
6170 CONTINUE

      S2(IIA) = DEXP(-U1(IIA))*WLE(IIA,JLE)*SUM10
1740 CONTINUE

      SUM11 = 0D0
      DO 1616 MM=1,NND
          SUM11 = SUM11 + S2(MM)
1616 CONTINUE

      S3(IA) = ((RMI(IA1)-RMI(IA))*SUM11)/2D0
1750 CONTINUE

      SUM12 = 0D0
      DO 1650 IM=1,7
          SUM12 = SUM12 + S3(IM)
1650 CONTINUE
C*****
      DO 7533 I = 1,2
          RMP(1) = 0D0
          I1 = I + 1
          RMP(2) = 1.0
          RMP(3) = 15.0

      DO 7433 II=1,NND
          U2(II) = ((RMP(I1) - RMP(I))/2D0)*XLE(II,JLE) +
1              (RMP(I1) + RMP(I))/2D0

      DO 7333 J = 1,2
          RKP(1) = 0D0
          J1 = J + 1
          RKP(2) = 1.0
          RKP(3) = ALF*XS10

      DO 7233 JJ=1,NND
          Y2(JJ) = ((RKP(J1) - RKP(J))/2D0)*XLE(JJ,JLE) +
1              (RKP(J1) + RKP(J))/2D0

      DO 7153 K = 1,N2INT
          RJP(1) = 0D0
          K1 = K + 1
          RJP(K1) = K/N2INT

      DO 7133 KK=1,NND
          Z2(KK) = ((RJP(K1) - RJP(K))/2D0)*XLE(KK,JLE) +
1              (RJP(K1) + RJP(K))/2D0

```

```

C*****
  ARGK3 = DSQRT(U2(II)*( Z2(KK)*(ALF*XSIO-Y2(JJ))+ALF*XSIO+Y2(JJ) ) )

  IF(ARGK3.LT.85D0) THEN
    BSK0P = MMBSK0(IOPT,ARGK3,IER)
  ELSE IF(ARGK3.GE.85D0) THEN
    DO 4833 IK0=1,52
      PKP(IK0) = (WLA(IK0,45)/XLA(IK0,45))
1      *DEXP(-((ARGK3**2)/(4d0*XLA(IK0,45))))
4833  Continue

      SUMK = 0D0
      DO 4733 IK = 1,52
        SUMK = SUMK + PKP(IK)
4733  Continue

      BSK0P = (1d0/2d0)*SUMK
      END IF
C*****
  GP(KK) = WLE(KK,JLE)*BSK0P*DEXP(-(Z2(KK)/2D0)*(ALF*XSIO
1      -Y2(JJ)))*((1D0 -(U2(II)/2D0))**2 + (1D0/2D0)
1      *(1D0-(U2(II)/2D0))*(Z2(KK)*(ALF*XSIO-Y2(JJ))
1      +ALF*XSIO + 3D0*Y2(JJ)) + (1D0/2D0)*Y2(JJ)*(Z2(KK)*
1      (ALF*XSIO - Y2(JJ)) + (ALF*XSIO +Y2(JJ))))*
1      ((1D0 - Z2(KK))**2)

7133  CONTINUE

      SUM13 = 0D0
      DO 7033 M=1,NND
        SUM13 = SUM13 + GP(M)
7033  CONTINUE

      GIP(K) = (RJP(K1)-RJP(K))*SUM13/2D0
7153  CONTINUE

      SUM14 = 0D0
      DO 6933 L=1,N2INT
        SUM14 = SUM14 + GIP(L)
6933  CONTINUE
C*****
  ARG13 = DSQRT(2D0*Y2(JJ)*U2(II))

  IF(ARG13.LT.85D0) THEN
    BSI0P = MMBSIO(IOPT,ARG13,IER)
  ELSE IF(ARG13.GE.85D0) THEN
    DO 4633 IL=1,96
      RIP(IL) = WLE(IL,22)*DEXP(ARG13*
1      DCOS((PI/2d0)*(XLE(IL,22) + 1d0)))
4633  Continue

      SUM1 = 0D0
      DO 4533 JI = 1,96
        SUM1 = SUM1 + RIP(JI)

```

```

4533  Continue

      BSI0P= (1d0/2d0)*SUMI
      END IF
C*****
      QP(JJ) = WLE(JJ,JLE)*SUM14*BSI0P*DEXP(-(3D0*Y2(JJ))/2D0)
1          *((ALF*XSIO - Y2(JJ))**5)
7233  CONTINUE

      SUM15=0D0
      DO 6833 KK=1,NND
          SUM15 = SUM15 + QP(KK)
6833  CONTINUE

      Q1P(J) = (RKP(J1)-RKP(J))*SUM15/2D0
7333  CONTINUE

      SUM16=0D0
      DO 6733 LL=1,2
          SUM16 = SUM16 + Q1P(LL)
6733  CONTINUE

      SP(II) = DEXP(-U2(II))*WLE(II,JLE)*SUM16
7433  CONTINUE

      SUM17 = 0D0
      DO 6633 MM=1,NND
          SUM17 = SUM17 + SP(MM)
6633  CONTINUE

      S1P(I) = ((RMP(I1)-RMP(I))*SUM17)/2D0
7533  CONTINUE

      SUM18 = 0D0
      DO 6533 IM=1,2
          SUM18 = SUM18 + S1P(IM)
6533  CONTINUE
C=====
      G11 = 1D0 - DEXP(-(ALF*XSIO))
      G22 = 1D0 - DEXP(-(ALF*XSIO))*(1D0 + (ALF*XSIO))
      G33 = 2D0 - DEXP(-(ALF*XSIO))*(2D0 + 2D0*(ALF*XSIO) +
1          (ALF*XSIO)**2)
      G44 = 6D0 - DEXP(-(ALF*XSIO))*(6D0 + 6D0*(ALF*XSIO) +
1          3D0*(ALF*XSIO)**2 + (ALF*XSIO)**3)

      CTEN2 = (4D0*(ALF**5))/(G11*((ALF*XSIO)**2) + G22*((ALF*XSIO)**2 -
1          2D0*(ALF*XSIO)) + G33*(1D0 - 2D0*(ALF*XSIO)) + G44)

      EPH = - (CTEN2)*(G11*((ALF*XSIO)**2)
1          - G22*(2D0*(ALF*XSIO)) + G33)/(2D0*(ALF**4))

      EKH = ((CTEN2)*((ALF*XSIO)*G11*(1D0 + (3D0*(ALF*XSIO))/4D0)
1          - (1D0 +(5D0*(ALF*XSIO))/2D0 + ((ALF*XSIO)**2)/4D0)*G22
1          + (7D0/4D0 + (ALF*XSIO)/2D0)*G33 - G44/4D0))/(2D0*(ALF**3))

```

```
VFP111 = (CTEN2**2)*(SUM6/(8D0*B*(alf**9)))
VNPI12 = (CTEN2**2)*(DEXP(-ALF*XSI0/2D0))*
1     SUM12/((64D0)*(ALF**9))
VPP112 = (CTEN2**2)*(DEXP(-ALF*XSI0/2D0))*
1     SUM18/((64D0)*(ALF**9))

TOTREP = VNPI12 + VFP111 + VPP112
ETOT = 4D0*EPH + 2D0*EKH + TOTREP

WRITE(2,90)ALF,ETOT
90  FORMAT(3X,'Etot('F9.6') = ',E25.16)

      END
```