



Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Química

Sobre las funciones de base para el estudio
de átomos confinados y embebidos en plasma

T E S I S

Que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Química)

Presenta:

M. en C. Michael Adán Martínez Sánchez
Matrícula: 2151801082

Director:

Dr. Jorge Garza Olguín

Miembros del jurado

Presidente: Dr. Eugenio Ley Koo

Secretario: Dr. Salvador Antonio Cruz Jiménez

Vocal: Dr. Alberto Marcial Vela Amieva

Vocal: Dr. Julio Manuel Hernández Pérez

Vocal: Dr. Jorge Garza Olguín

Iztapalapa, Ciudad de México, agosto 2021



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00172

Matrícula: 2151801082

Sobre las funciones de base para el estudio de átomos confinados y embebidos en plasma.

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 11:00 horas del día 2 del mes de agosto del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

- DR. EUGENIO LEY KOO
- DR. JORGE GARZA OLGUIN
- DR. ALBERTO MARCIAL VELA AMIEVA
- DR. JULIO MANUEL HERNANDEZ PEREZ
- DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ



Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: MICHAEL ADAN MARTINEZ SANCHEZ

MICHAEL ADAN MARTINEZ SANCHEZ
ALUMNO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. EUGENIO LEY KOO

VOCAL

DR. JORGE GARZA OLGUIN

VOCAL

DR. ALBERTO MARCIAL VELA AMIEVA

VOCAL

DR. JULIO MANUEL HERNANDEZ PEREZ

SECRETARIO

DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ

El presente documento cuenta con la firma -autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta - Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella

La moraleja de la fábula "la liebre y la tortuga", en la infancia tiene como premisa la forja de un carácter humilde; sin embargo, con el pasar del tiempo, me di cuenta de que los personajes adquieren un simbolismo más abstracto cuya lección es: la disciplina y el trabajo duro tarde o temprano superan al talento nato.

Yokoi Kenji



Figura 1: La liebre y la tortuga de Frans Snyders.

Camila y José Ignacio les dedico este trabajo con todo mi corazón; sin embargo, les reitero que para ustedes mi corazón no tiene fondo ...

El presente trabajo de investigación se desarrolló bajo la supervisión del doctor Jorge Garza Olgún, en el departamento de química; específicamente, en el área de fisicoquímica teórica de la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa (UAM-I). El apoyo otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número de registro: 574390, resultó crucial para la entera realización de este estudio.

En el doctorado se generaron las siguientes publicaciones

■ Trabajos incluidos en este estudio

1. M.-A. Martínez-Sánchez, N. Aquino, R. Vargas and J. Garza, **Exact solution for the hydrogen atom confined by a dielectric continuum and the correct basis set to study many-electron atoms under similar confinements**, Chemical Physics Letters, 690 (2017), pp. 14 - 19.
2. F.-A. Duarte-Alcaráz, M.-A. Martínez-Sánchez, M. Rivera-Almazo, R. Vargas, R.-A. Rosas-Burgos and J. Garza, **Testing one-parameter hybrid exchange functionals in confined atomic systems**, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 52 (2019), p. 135002.
3. M.-A. Martínez-Sánchez, R. Vargas and J. Garza, **Shannon Entropy for the Hydrogen Atom Confined by Four Different Potentials**, Quantum Reports, 1 (2019), pp. 208 - 218.
4. M.-A. Martínez-Sánchez, R. Vargas and J. Garza, **Asymptotic Behavior: An Overview, Chapter 3: Asymptotic behavior for the hydrogen atom confined by different potentials** Nova Science, New York, 2020.
5. M.-A. Martínez-Sánchez, C. Martínez-Flores, R. Vargas, J. Garza, R. Cabrera-Trujillo and Kalidas D. Sen, **Ionization of many-electron atoms by the action of two plasma models**. Phys. Rev. E. 103 (2021), p. 043202.

■ Trabajos no incluidos en la tesis

1. C. Martínez-Flores, M.-A. Martínez-Sánchez, R. Vargas and J. Garza, **Free-basis-set method to describe the helium atom confined by a spherical box with finite and infinite potentials**, European Physical Journal D. Aceptado (2020).
2. J.-A. Amador-Balderas, M.-A. Martínez-Sánchez, R.-E. Ramírez, F. Méndez, and F.-J. Meléndez, **Analysis of the Gas Phase Acidity of Substituted Benzoic Acids Using Density Functional Concepts**, Molecules, 25 (2020).

Índice general

Resumen	xv
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Objetivo general	5
1.2.1. Objetivos específicos	5
2. Marco teórico	7
2.1. El método Hartree-Fock	8
2.2. Solución de las ecuaciones de Hartree-Fock	11
2.2.1. La introducción de la base: las ecuaciones de Roothaan	12
2.2.2. Elementos de matriz involucrados en la matriz de Fock	13
2.3. Teoría del Funcional de la Densidad	14
2.3.1. El método de Kohn-Sham	15
2.3.2. Solución de las ecuaciones de Kohn-Sham	17
3. El átomo de hidrógeno	19
3.1. Solución analítica del átomo de hidrógeno confinado por cuatro potenciales distintos	19
3.1.1. Solución dentro de la cavidad de confinamiento	20
3.1.2. Solución fuera de la cavidad de confinamiento	21
3.1.3. Continuidad de la soluciones dentro y fuera de la cavidad	26
3.2. Resultados: Solución analítica	27
3.2.1. Estado fundamental del átomo de hidrógeno confinado	27

3.2.2.	Estados excitados del átomo de hidrógeno confinado	36
3.3.	El método de Ritz: una aproximación variacional de la función de onda . . .	40
3.3.1.	Resultados: GTOs vs solución analítica	41
3.4.	Conclusiones	42
4.	Átomos multielectrónicos confinados	45
4.1.	Modificación de los elementos de matriz, la inclusión de las restricciones espaciales	45
4.1.1.	Elementos dentro de la cavidad de confinamiento	47
4.1.2.	Elementos fuera de la cavidad de confinamiento	48
4.2.	Funciones de base apropiadas para cada tipo de confinamiento	48
4.2.1.	Átomo libre	48
4.2.2.	Confinamiento por un pozo de altura infinita	49
4.2.3.	Confinamiento por un pozo de altura finita	50
4.3.	Resultados	51
4.3.1.	Una comparación a nivel de intercambio	52
4.4.	Conclusiones	59
5.	Átomos embebidos en un plasma	61
5.1.	Aproximaciones típicas que permiten emular un entorno de plasma	61
5.1.1.	Apantallamiento de Debye-Hückel	61
5.1.2.	Modelo ECSC	62
5.2.	Elementos de matriz	63
5.2.1.	Interacción núcleo-electrón	63
5.2.2.	Interacción electrón-electrón: la integral de cuatro índices	65
5.3.	Resultados	67
5.3.1.	Átomos de dos electrones	67
5.3.2.	Ionización de átomos multielectrónicos por la acción de un plasma . .	68
5.4.	Conclusiones	71
6.	Conclusiones y Perspectivas	73

6.1. Conclusiones generales	73
6.2. Perspectivas	74
Apéndice A. Elementos de matriz con GTOs	75
Apéndice B. Soluciones de la ecuación de Kummer	79
Bibliografía	83
Publicaciones	87

Resumen

El presente trabajo versa sobre el estudio de la estructura electrónica de sistemas atómicos confinados. Toma como punto de partida la solución analítica de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, asociada al átomo de hidrógeno confinado por cuatro potenciales distintos: I) Un pozo de altura infinita, II) un pozo de altura finita, III) un dieléctrico continuo y IV) un potencial de oscilador armónico isótropo, siendo estos dos últimos casos, una de las principales aportaciones de este estudio. Así mismo, dicha solución analítica dicta la pauta para la construcción de funciones de base que contengan el comportamiento asintótico correcto en átomos multielectrónicos sometidos a las mismas restricciones espaciales. En contraposición a la solución analítica, se llevo a cabo un tratamiento variacional utilizando el método de Ritz, en este caso, la función de onda se construye como una combinación lineal de un número finito de orbitales tipo Gaussianos GTOs. Los resultados generados con este método se confrontan con los resultados que se obtienen a partir de la solución analítica, con la finalidad de analizar el desempeño que tienen los GTOs en situaciones donde el comportamiento asintótico de la función de onda electrónica es esencialmente exponencial.

Al pasar a sistemas atómicos con dos o más electrones, el confinamiento fue impuesto por paredes penetrables (pozo de altura finita) e impenetrables (pozo de altura infinita). Los métodos empleados para abordar estos sistemas fueron Hartree-Fock y Kohn-Sham con los funcionales de intercambio: I) Dirac, II) Becke88, III) PBE y IV) PBE0. Los cálculos se realizaron en el código MEXICA-C, un código exclusivamente diseñado para el estudio de sistemas atómicos confinados. Los resultados muestran que las aproximaciones al funcional de intercambio tienen un desempeño pobre en la descripción apropiada de la energía de intercambio, tomando como referencia los números arrojados por el método Hartree-Fock. Como una alternativa para aliviar esta limitante se utilizó un funcional híbrido conformado por una fracción tanto del intercambio de Hartree-Fock como del funcional PBE.

Por último, se estudiaron átomos multielectrónicos embebidos en un plasma. Aquí no se presentan restricciones espaciales, pero sí la inclusión de un factor de apantallamiento en la interacción núcleo-electrón y electrón-electrón. Los potenciales utilizados para emular el ambiente de plasma fueron el apantallamiento de Debye-Hückel DHS y una variante que incluye una función coseno conocida en la literatura como ECSC. Los resultados obtenidos a nivel Hartree-Fock muestran la evolución en las propiedades del sistema a medida que varía el parámetro de apantallamiento. En ambos potenciales dicho parámetro alcanza un valor crítico en el cuál el átomo se encuentra prácticamente ionizado; este resultado se contrasta con valores experimentales.

Capítulo 1

Introducción

Desde Iztapalapa para el mundo

Los ángeles azules

El interés y la curiosidad, tanto de físicos y químicos, en estudiar sistemas atómicos restringidos a moverse en una pequeña región del espacio, ha ido en aumento en los últimos años. Resulta que las propiedades de un átomo tales como la energía electrónica, el potencial de ionización y la afinidad electrónica, entre otras, se ven modificadas cuando el átomo se encuentra sujeto a estas restricciones espaciales. En este sentido, se dice que el átomo experimenta un confinamiento cuántico, debido a que la región del espacio que lo contiene es comparable con el tamaño atómico.

El estudio teórico de esta clase de sistemas, se ha llevado a cabo utilizando un modelo denominado: modelo del átomo confinado, CAM por sus siglas en inglés: *Confined Atom Model*. Este modelo se ha implementado en el estudio de átomos atrapados dentro de fulerenos[6] o canales de zeolitas[21], y en átomos artificiales, también conocidos como puntos cuánticos[5], sistemas cuyas propiedades ópticas han cobrado gran relevancia en los últimos años.

1.1. Antecedentes

Los primeros en imponer condiciones a la frontera con la finalidad de modelar restricciones espaciales en un átomo y en consecuencia iniciar lo que hoy conocemos como el CAM, fueron Michels y colaboradores a finales de 1930[28]. Estos autores tomaron como punto de partida el sistema más sencillo de la tabla periódica, el átomo de hidrógeno. Propusieron colocar al átomo en el centro de una cavidad esférica de radio r_0 y definieron al potencial, en unidades

atómicas¹ (au) de la siguiente manera,

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < r_0 \\ \infty & r \geq r_0 \end{cases}. \quad (1.1)$$

En la región dentro de la cavidad, el potencial es coulombiano correspondiente a la interacción del núcleo con el electrón, donde Z representa el número atómico ($Z = 1$ para el átomo de hidrógeno). En la superficie de la cavidad y fuera de ella, el potencial es un pozo de altura infinita, empleado con la finalidad de simular el efecto de presionar de manera uniforme un átomo. Ya que el potencial es infinito fuera de la cavidad, la función de onda, y en consecuencia la densidad electrónica, no pueden extenderse en esta región; debido a esta característica, a este potencial se le da el nombre de pared impenetrable.

Naturalmente, la aplicación de las mismas restricciones espaciales en átomos con dos o más electrones no se hizo esperar, y para ese propósito Ludeña[25] propone utilizar las siguientes funciones de base²,

$$R_\mu(r) = \left(1 - \frac{r}{r_0}\right) R_\mu^{\text{STO}}(r). \quad (1.2)$$

La función $R_\mu^{\text{STO}}(r)$ corresponde a un orbital tipo Slater, STO por sus siglas en inglés: *Slater Type Orbital*[39]

$$R_\mu^{\text{STO}}(r) = N_\mu r^{n_\mu - 1} e^{-\zeta_\mu r}. \quad (1.3)$$

La función que antecede al STO se conoce como función de corte, responsable de asegurar que la función de onda sea cero en la superficie de la cavidad; es decir, cuando $r = r_0$. Resulta que el comportamiento cualitativo de la energía electrónica como función de la presión, predicho por la imposición de paredes impenetrables, está en acuerdo con lo observado experimentalmente; sin embargo, a nivel cuantitativo, el desempeño de este potencial de confinamiento resulta ser muy pobre, predice un incremento muy drástico de la energía electrónica a medida que el radio de la cavidad decrece y en consecuencia tiende a sobreestimar el efecto de la presión[16].

Con la finalidad de tener una mejor descripción acerca del impacto que tiene la presión en las propiedades de un átomo, E. Ley Koo y S. Rubinstein[24] proponen sustituir el pozo de altura infinita por un pozo de altura finita U_0 ,

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < r_0 \\ U_0 & r \geq r_0 \end{cases}. \quad (1.4)$$

Este potencial de confinamiento resulta ser más flexible por las siguientes razones:

- Debido a que contiene un parámetro adicional, es posible modificar no sólo el tamaño de la cavidad, sino también la altura del pozo; en consecuencia, se consigue obtener una generalización al confinamiento por paredes impenetrables.

¹Cuando se trabaja con unidades atómicas, la constante de Planck reducida \hbar , masa del electrón m_e , carga del electrón e^- y la constante de Coulomb $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, son iguales a la unidad.

²Para una discusión más detallada acerca de las funciones de base que me mencionan en esta sección véase el capítulo 4, sección 4.2 y el apéndice A.

- La función de onda, y por ende la densidad electrónica, a diferencia del caso previo, se extienden en la región fuera de la cavidad; por consiguiente, se dice que este potencial de confinamiento conforma paredes suaves o penetrables.

Ley Koo y Rubinstein aplicaron estas condiciones a la frontera en el átomo de hidrógeno; reportaron una solución analítica y concluyeron que el comportamiento asintótico de la función de onda radial debe ser el siguiente,

$$\Psi(r) \simeq r^{-\ell-1} e^{-\kappa r}. \quad (1.5)$$

En este caso, ℓ representa el número cuántico del momento angular y κ es un parámetro que contiene información relacionada con la altura del pozo U_0 , y la energía electrónica total del sistema. A partir de esta expresión, es evidente que el exponente del factor preexponencial siempre es negativo, lo que implica un decaimiento más rápido de la función de onda en comparación con el caso libre.

La imposición de paredes penetrables en un átomo, trae consigo un efecto bastante interesante, que acontece cuando el radio de confinamiento decrece hasta alcanzar un valor umbral denominado radio crítico, r_{crit} . En este punto, el electrón deja de estar ligado al núcleo y como consecuencia el átomo se ioniza. Poco antes de alcanzar este valor umbral, la función de onda electrónica tiende a deslocalizarse; es decir, comienza a extenderse en mayor medida en la región fuera de la cavidad (también conocida como región clásicamente prohibida). En esta situación, la entropía de Shannon constituye una herramienta útil, que permite medir de manera cuantitativa el grado de deslocalización electrónica[33, 38].

Inspirados por el resultado expuesto en la ecuación (1.5), Rodríguez-Bautista y colaboradores sugieren que para el estudio de átomos multieletrónicos confinados por paredes penetrables, las funciones de base estén definidas como sigue[32],

$$R_\mu(r) = \begin{cases} R_\mu^{\text{STO}}(r) & r < r_0 \\ B_\mu r^{-\ell_\mu-1} e^{-\beta_\mu r} & r \geq r_0 \end{cases}. \quad (1.6)$$

De igual manera, dichos autores mostraron que el enriquecimiento de las funciones de base con la inclusión del comportamiento asintótico correcto, conduce a mejores resultados de los que se pueden obtener al utilizar funciones de base del átomo libre.

Martínez-Sánchez et al.[26] implementaron con éxito esta nueva propuesta de funciones de base, en la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock y Kohn-Sham, con la finalidad de examinar el impacto que tiene el confinamiento en diferentes propiedades atómicas. Dicho estudio, revela que las aproximaciones al funcional de intercambio de Dirac y Becke88 fallan en describir apropiadamente la energía de intercambio en un régimen de confinamiento extremo ($r_0 < 1.0$ au), tomando como referencia la energía de intercambio predicha por el método Hartree-Fock. Ciertamente, existe un número bastante considerable de funcionales de intercambio; sin embargo, de entre todos ellos ¿habrá alguno capaz de describir mejor esta propiedad, al tomar en cuenta la incorporación de paredes penetrables?

Otra de las aplicaciones del CAM consiste en emular el entorno en el que se encuentra

embebido un átomo; por ejemplo, Jortner y Coulson propusieron el siguiente potencial[20]

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < r_0 \\ -\frac{Z}{\epsilon r} + V_{\text{pol}}(r) & r \geq r_0 \end{cases}, \quad (1.7)$$

y estudiaron el átomo de hidrógeno a partir de un tratamiento variacional y perturbativo. En este caso, el potencial de confinamiento corresponde a un dieléctrico continuo más una contribución debida a la polarización del medio, $V_{\text{pol}}(r)$. Una característica muy importante de modelar al entorno como un dieléctrico continuo, es que resulta ser una primera aproximación para la descripción de los efectos debidos al solvente, ya que las propiedades del medio están siendo especificadas por su constante dieléctrica ϵ .

Una situación peculiar, surge de despreciar la contribución correspondiente a la polarización del medio; es decir, cuando $V_{\text{pol}}(r) = 0$. En estas condiciones, resulta que la ecuación de Schrödinger admite una solución analítica, misma que permitiría, en principio, examinar los efectos del confinamiento sobre la estructura electrónica del átomo; y además, haría posible dilucidar el comportamiento asintótico de la función de onda radial.

En general, para describir una molécula inmersa en un dieléctrico continuo, se utilizan funciones de base tipo gaussianas, GTO por sus siglas en inglés: *Gaussian Type Orbital*[39]

$$R_{\mu}^{\text{GTO}}(r) = N_{\mu} r^{n_{\mu}-1} e^{-\alpha_{\mu} r^2}. \quad (1.8)$$

Una de las principales razones por las que se recurre a los GTOs, tiene que ver con el trabajo numérico involucrado en la evaluación de las integrales de repulsión electrónica, ERI por sus siglas en inglés: *Electron Repulsion Integrals*. Ciertas relaciones de recurrencia propias de los GTOs permiten aliviar el esfuerzo computacional requerido para la evaluación de las ERI, y en consecuencia, se abarata el tiempo de cálculo. En cambio, para abordar sistemas atómicos confinados por un dieléctrico, los STOs constituyen hasta el momento la mejor alternativa.

Todos los potenciales de confinamiento discutidos hasta este punto, se pueden clasificar en penetrables o impenetrables. En el límite cuando $r \rightarrow \infty$, el potencial correspondiente a un dieléctrico continuo tiende a cero, y el potencial asociado a un pozo de altura finita mantiene un valor constante, U_0 . Ambos potenciales son penetrables y se infiere que potenciales finitos imponen paredes penetrables. Por otra parte, el pozo de altura infinita impone paredes impenetrables. No obstante, contrario a esta tendencia, el potencial que describe a un oscilador armónico isótropo[17] diverge a medida que $r \rightarrow \infty$; pero, a diferencia del pozo infinito, este potencial incrementa gradualmente en este límite y además, tiene asociado un carácter penetrable. Estas características lo vuelven un caso de estudio bastante interesante, y en este trabajo se propone su inclusión como potencial de confinamiento,

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < r_0 \\ \frac{1}{2}\omega_0^2 r^2 & r \geq r_0 \end{cases}. \quad (1.9)$$

Donde la constante ω_0 representa la frecuencia angular del oscilador. Merece la pena señalar que a la fecha, no se ha reportado en la literatura este último caso, en el que el potencial de un oscilador armónico isótropo se acopla con un potencial coulombico de acuerdo con la

ecuación (1.9). Por sí solo, este potencial de oscilador (cuadrático) se utiliza para estudiar sistemas conocidos como puntos cuánticos[34, 40] y también para analizar el desempeño de funcionales de correlación electrónica en átomos de dos electrones[19].

Los dos últimos potenciales abordados en este estudio no están definidos por secciones; sin embargo, constituyen una aproximación para modelar un entorno de plasma. En el caso del átomo átomo de hidrógeno se definen como sigue:

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r}e^{-br} & \text{DHS} \\ -\frac{Z}{r}e^{-br}\cos(br) & \text{ECSC} \end{cases} . \quad (1.10)$$

El primer potencial corresponde al apantallamiento³ de Debye-Hückel, DHS por sus siglas en inglés: *Debye-Hückel Screening*, empleado para describir un plasma diluido. El segundo potencial denominado ECSC por sus siglas en inglés: *Exponential Cosine Screened Coulomb*, constituye una variante del potencial DHS que incluye una función coseno, y permite describir un plasma denso[30]. En ambos casos, b representa un parámetro relacionado con el apantallamiento.

Con todo lo expuesto previamente, a continuación se presenta el objetivo general y los correspondientes objetivos específicos del trabajo.

1.2. Objetivo general

- Examinar la manera en que se ve modificada la estructura electrónica de átomos multielectrónicos, como consecuencia de distintos entornos (confinamiento y plasma) utilizando diferentes funciones de base para cada caso.

1.2.1. Objetivos específicos

- A partir de la solución analítica de la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno confinado por paredes penetrables e impenetrables, utilizar un conjunto de funciones de base que contengan el comportamiento asintótico correcto para el estudio átomos multielectrónicos sometidos a las mismas restricciones espaciales.
- Evaluar de manera analítica o numérica cada uno de los elementos de matriz involucrados en los métodos Hartree-Fock y Kohn-Sham, y llevar a cabo su implementación en el código MEXICA-C para el cálculo de propiedades electrónicas tales como:
 - Energía total y sus contribuciones energéticas
 - Energía de intercambio
 - Energía orbital
 - Entropía de Shannon

³El término apantallamiento hace referencia a la atenuación de las interacciones electrostáticas núcleo-electrón y electrón-electrón en un átomo

- Examinar el desempeño de diferentes aproximaciones al funcional de intercambio cuando se incluyen las restricciones espaciales que dan lugar a los confinamientos por paredes penetrables e impenetrables.

Capítulo 2

Marco teórico

Un organismo debe tener un tamaño comparativamente grande para poder beneficiarse de leyes relativamente exactas.

Erwin Schrödinger

A principios del siglo XX se hizo evidente que la mecánica basada en las leyes de Newton no era aplicable en la descripción de sistemas tan pequeños como los electrones y los núcleos de los átomos y las moléculas. Para poder abordar esta clase de sistemas de manera apropiada, fue necesario desarrollar una mecánica completamente distinta denominada mecánica cuántica. En esta nueva mecánica, se postula que la evolución del sistema está gobernada por la ecuación de Schrödinger[23],

$$\left[\hat{\mathcal{H}} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \varphi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.1)$$

No obstante, si las fuerzas que actúan en el sistema no tienen una dependencia temporal, es decir, el operador Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ no depende explícitamente del tiempo, se dice que el sistema se encuentra en un estado estacionario y en consecuencia la función de onda $\varphi(\mathbf{r}, t)$ se puede descomponer en un producto de dos funciones, una que depende únicamente de la parte espacial y la otra dependiente únicamente del tiempo,

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r})e^{-\frac{i\mathcal{E}}{\hbar}t}, \quad (2.2)$$

esta forma de la función de onda conduce inmediatamente a la versión de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = \mathcal{E}\Psi. \quad (2.3)$$

Esta expresión resulta ser un problema de valores propios cuya solución permite obtener Ψ , la función de onda estacionaria, y \mathcal{E} , la energía total del sistema[23]. Para un sistema atómico compuesto de N electrones, el operador Hamiltoniano (ignorando términos de interacción espín-órbita y efectos relativistas) está dado por la siguiente expresión en unidades atómicas,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.4)$$

El primer término en esta ecuación corresponde al operador para la energía cinética de los electrones, el segundo término es el operador para la energía de atracción coulombica del núcleo con los electrones, siendo Z el número atómico y r_i la distancia entre el núcleo y el i -ésimo electrón, por último, el tercer término es el operador para la energía de repulsión coulombica entre los electrones, donde $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ corresponde la distancia que hay entre el i -ésimo y el j -ésimo electrón[39]. Merece la pena mencionar que en la ecuación (2.4), se considera al núcleo como una carga puntual de masa infinita y además, que el átomo está completamente aislado; es decir, no experimenta fuerzas o interacciones con algún agente externo, y en consecuencia, se dice que el átomo está **libre** o **no confinado**.

Existen muy pocos casos en los que la ecuación de Schrödinger admite una solución analítica, por ejemplo, el átomo de hidrógeno libre; sin embargo, a partir de átomos con dos o más electrones, la ecuación de Schrödinger ya no puede resolverse de manera exacta. Para esos sistemas es necesario recurrir a métodos aproximados que permitan obtener buenos resultados.

2.1. El método Hartree-Fock

El método Hartree-Fock (HF) consiste fundamentalmente en aproximar a la función de onda electrónica manteniendo inalterado el operador Hamiltoniano. Hasta este punto tanto $\hat{\mathcal{H}}$ como Ψ dependen únicamente de las componentes espaciales de los electrones $\{\mathbf{r}_i\}$; sin embargo, para tener una descripción completa del electrón, es necesario especificar su momento angular magnético o espín. Para esto se introduce la función $\sigma(\omega)$ cuyos valores son a menudo los números cuánticos de espín $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. Estos dos estados son usualmente referidos como $\alpha(\omega)$, espín arriba (\uparrow) y $\beta(\omega)$, espín abajo (\downarrow) respectivamente. Además constituyen un conjunto ortonormal, de modo que satisfacen las siguientes relaciones:

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1, \quad (2.5)$$

y

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0. \quad (2.6)$$

Con la inclusión del espín, a cada electrón le corresponden cuatro variables: tres espaciales (\mathbf{r}) y una de espín (ω) agrupadas colectivamente en la variable \mathbf{x} , tal que, $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$. Asimismo, la función de onda para un electrón que describe tanto su distribución espacial $\psi(\mathbf{r})$ (orbital espacial), como su espín $\sigma(\omega)$, es un espín-orbital $\chi(\mathbf{x})$

$$\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\sigma(\omega). \quad (2.7)$$

Entonces para describir N electrones se requieren N espín-orbitales $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$ sujetos a la restricción de formar un conjunto ortonormal

$$\int d\mathbf{x} \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x}) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.8)$$

Con esta información, se dispone prácticamente de todas las herramientas necesarias para construir una buena aproximación de la función de onda electrónica; sin embargo, hay un requerimiento adicional, la función de onda debe ser antisimétrica ante el intercambio de coordenadas (espaciales y de espín) de cualquier par de electrones,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_a, \dots, \mathbf{x}_b, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_b, \dots, \mathbf{x}_a, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.9)$$

Este último requerimiento denominado principio de antisimetría constituye un postulado fundamental de la mecánica cuántica. Una manera de satisfacer tanto la ecuación de Schrödinger como el principio de antisimetría consiste en proponer a la función de onda como un determinante de Slater ¹

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}; \quad (2.10)$$

la constante que antecede al determinante es un factor de normalización. Sustituyendo esta definición en la ecuación (2.3) se obtiene

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = E_{\text{HF}}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N); \quad (2.11)$$

al multiplicar por la izquierda por el complejo conjugado de la función de onda, e integrando en todo el espacio se obtiene una expresión para la energía Hartree-Fock, E_{HF} , como el valor esperado del operador Hamiltoniano,

$$E_{\text{HF}} = \int \dots \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle. \quad (2.12)$$

El principio variacional establece que la energía E_{HF} obtenida como resultado de aproximar a la función de onda será mayor que la energía del estado fundamental del sistema \mathcal{E} , es decir,

$$E_{\text{HF}} \geq \mathcal{E}. \quad (2.13)$$

La igualdad se alcanzará únicamente si se utiliza la función de onda exacta. La diferencia entre \mathcal{E} y E_{HF} se le llama energía de correlación E_{corr}

$$E_{\text{corr}} = \mathcal{E} - E_{\text{HF}}. \quad (2.14)$$

Evaluando de manera explícita cada término del operador Hamiltoniano se obtiene la siguiente expresión

$$E_{\text{HF}} = \sum_{a=1}^N \left\langle \chi_a \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_a \right\rangle + \sum_{a=1}^N \left\langle \chi_a \left| -\frac{Z}{r} \right| \chi_a \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle. \quad (2.15)$$

El primer término constituye la energía cinética de los electrones

$$T = \sum_{a=1}^N \left\langle \chi_a \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_a \right\rangle = \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x} \chi_a^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_a(\mathbf{x}). \quad (2.16)$$

El segundo término representa la energía de atracción coulombica del núcleo con los electrones,

$$V_{ne} = \sum_{a=1}^N \left\langle \chi_a \left| -\frac{Z}{r} \right| \chi_a \right\rangle = \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x} \chi_a^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{Z}{r} \right) \chi_a(\mathbf{x}). \quad (2.17)$$

¹En este determinante cada fila contiene las etiquetas de cada electrón, primera fila (\mathbf{x}_1), segunda fila (\mathbf{x}_2), etc. y cada columna contiene el mismo espín-orbital, primera columna (χ_1), segunda columna (χ_2), etc. de esta manera, es evidente que intercambiar las coordenadas de dos electrones corresponde a intercambiar dos filas del determinante, esto tiene como consecuencia que el determinante cambie de signo, de modo que se satisface el principio de antisimetría. Así mismo, tener dos electrones ocupando el mismo espín-orbital equivale a tener dos columnas iguales en el determinante, eso hace que el determinante sea cero, y en consecuencia, la función de onda también, por lo tanto no es posible que dos o más electrones ocupen el mismo espín-orbital (principio de exclusión de Pauli[39]).

Por último, el tercer término representa la energía de interacción entre los electrones

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle, \quad (2.18)$$

donde

$$\langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle = \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle, \quad (2.19)$$

y

$$\begin{aligned} \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle &= \int \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_a(\mathbf{x}_1) \chi_b(\mathbf{x}_2) \\ &= \int \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 |\chi_a(\mathbf{x}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\chi_b(\mathbf{x}_2)|^2. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Esta integral bielectrónica contiene la repulsión entre dos distribuciones de carga $|\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2$ y $|\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2$, por lo tanto, a esta integral se le denomina integral coulombica. La segunda integral bielectrónica

$$\langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle = \int \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_b(\mathbf{x}_1) \chi_a(\mathbf{x}_2), \quad (2.21)$$

surge de la naturaleza antisimétrica de la función de onda y se denomina integral de intercambio.

Los espín-orbitales que minimizan E_{HF} deben satisfacer las ecuaciones de Hartree-Fock

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \sum_{b=1}^N \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} (1 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \chi_b(\mathbf{x}_2) \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_a \chi_a(\mathbf{x}_1), \quad (2.22)$$

con $r_{12}^{-1} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$, y $\hat{\mathcal{P}}_{12}$ el operador de intercambio o de permutación

$$\hat{\mathcal{P}}_{12} \chi_b(\mathbf{x}_2) \chi_a(\mathbf{x}_1) = \chi_b(\mathbf{x}_1) \chi_a(\mathbf{x}_2). \quad (2.23)$$

Para propósitos prácticos resulta conveniente definir al operador Hamiltoniano de core $\hat{h}(1)$

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}, \quad (2.24)$$

y al potencial efectivo de Hartree-Fock ² $v^{\text{HF}}(1)$

$$v^{\text{HF}}(1) = \sum_{b=1}^N \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} (1 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \chi_b(\mathbf{x}_2). \quad (2.25)$$

Tanto $\hat{h}(1)$ como $v^{\text{HF}}(1)$ pueden agruparse en un operador monoeléctrico efectivo llamado el operador de Fock $\hat{f}(1)$, definido de la siguiente manera

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + v^{\text{HF}}(1), \quad (2.26)$$

² $v^{\text{HF}}(1)$ representa el potencial promedio que experimenta un electrón debido a la presencia del resto de los electrones.

como consecuencia de esta definición, es posible escribir la ecuación (2.22), como una ecuación de valores propios donde la función propia es un espín-orbital y el valor propio ε_a , es la correspondiente energía orbital

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle, \quad (2.27)$$

La ecuación (2.27) representa la esencia del método Hartree-Fock ya que se reemplaza el complicado problema multielectrónico por un problema monoeléctrico. Sin embargo, el potencial $v^{\text{HF}}(1)$ depende de los espín-orbitales, es decir, depende de sus funciones propias, por lo tanto la ecuación (2.27) debe resolverse de manera iterativa[39]. El procedimiento para resolver la ecuación Hartree-Fock se denomina el método de campo autoconsistente SCF por sus siglas en inglés: *Self Consistent Field*.

2.2. Solución de las ecuaciones de Hartree-Fock

El primer paso para la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock consiste en eliminar la dependencia del espín. Para ello es necesario especificar el espín de cada uno de los espín-orbitales; para lo cual, hay dos posibilidades debido a la forma en como se pueden construir. La primera: un conjunto de K orbitales espaciales puede formar un conjunto de K espín-orbitales, esto da lugar a lo que se conoce como un determinante no restringido y en consecuencia el método HF pasa a ser UHF por sus siglas en inglés: *Unrestricted Hartree-Fock*.

La segunda: un conjunto de K orbitales espaciales puede formar un conjunto de $2K$ espín-orbitales

$$\begin{cases} \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) = \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) \\ \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) = \chi_{2i}(\mathbf{x}) \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (2.28)$$

de manera que dos espín-orbitales distintos tienen el mismo orbital espacial, esto da lugar a lo que se conoce como un determinante restringido y en consecuencia el método HF pasa a ser RHF por sus siglas en inglés: *Restricted Hartree-Fock*.

El método RHF, permite abordar sistemas atómicos conformados por un número par de electrones N , todos ellos apareados ($\uparrow\downarrow$), de manera que cada orbital espacial se encuentra doblemente ocupado (capa cerrada)³. En estas circunstancias la integración sobre la variable de espín en la ecuación (2.15) conduce a la siguiente definición para la energía

$$E_{\text{RHF}} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} h_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab}), \quad (2.29)$$

donde

$$h_{aa} = \int d\mathbf{r} \psi_a^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \psi_a(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

En el caso de las integrales bielectrónicas, la integral coulombica queda

$$\begin{aligned} J_{ab} &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_2) \\ &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2, \end{aligned} \quad (2.31)$$

³Para estudiar átomos con un electrón desapareado (capa abierta) el método a utilizar será UHF.

y la integral de intercambio

$$K_{ab} = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_2). \quad (2.32)$$

De igual forma, la integración sobre la variable de espín en la ecuación (2.22) conduce a una relación que deben satisfacer los orbitales espaciales

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \sum_{b=1}^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_b^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} (2 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \psi_b(\mathbf{r}_2) \right] \psi_a(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_a \psi_a(\mathbf{r}_1); \quad (2.33)$$

ahora el operador monoeléctrico efectivo \hat{f} adquiere la siguiente definición

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \sum_{b=1}^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_b^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} (2 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \psi_b(\mathbf{r}_2), \quad (2.34)$$

esto conduce a una forma más compacta de las ecuaciones de Hartree-Fock

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_a \psi_a(\mathbf{r}_1). \quad (2.35)$$

2.2.1. La introducción de la base: las ecuaciones de Roothaan

Existen varios métodos para resolver la ecuación integro-diferencial (2.35), algunos enteramente numéricos como elemento finito o diferencias finitas[11]. Sin embargo, otra forma de resolver este problema consiste en introducir un conjunto de k funciones de base conocidas, de manera que la ecuación (2.35) se transforme en un conjunto de ecuaciones algebraicas que pueden resolverse por técnicas matriciales estándar. En ese tenor, cada orbital espacial se expande como una combinación lineal de k funciones de base

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} g_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (2.36)$$

Al sustituir esta definición en la ecuación (2.35) se tiene

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1) \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} g_{\nu}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_a \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} g_{\nu}(\mathbf{r}_1). \quad (2.37)$$

Aplicando por la izquierda la operación $\int d\mathbf{r}_1 g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1)$ en la relación previa se consigue obtener un conjunto de ecuaciones conocido como las ecuaciones de Roothaan [39]

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} \int d\mathbf{r}_1 g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \hat{f}(\mathbf{r}_1) g_{\nu}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_a \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} \int d\mathbf{r}_1 g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) g_{\nu}(\mathbf{r}_1), \quad (2.38)$$

este conjunto de ecuaciones se puede escribir de manera más compacta como un problema de valores propios generalizado

$$\mathbb{F}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\varepsilon. \quad (2.39)$$

donde los elementos de matriz

$$(\mathbb{F})_{\mu\nu} = F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \hat{f}(\mathbf{r}_1) g_{\nu}(\mathbf{r}_1) \quad (2.40)$$

y

$$(\mathbb{S})_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) g_{\nu}(\mathbf{r}_1) \quad (2.41)$$

constituyen la matriz de Fock y la matriz de traslape, respectivamente.

2.2.2. Elementos de matriz involucrados en la matriz de Fock

Ahora vamos a analizar de manera general las integrales que surgen debido a la aproximación de Roothaan para un elemento cualquiera de la matriz de Fock. Al sustituir la ecuación (2.34) en la ecuación (2.40) el elemento de matriz $F_{\mu\nu}$ adquiere la siguiente forma

$$\begin{aligned}
F_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r}_1 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \sum_{b=1}^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_b^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} (2 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \psi_b(\mathbf{r}_2) \right] g_\nu(\mathbf{r}_1) \\
&= \int d\mathbf{r}_1 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right) g_\nu(\mathbf{r}_1) + \int d\mathbf{r}_1 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{Z}{r_1} \right) g_\nu(\mathbf{r}_1) \\
&\quad + \sum_{b=1}^{N/2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} (2 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \psi_b(\mathbf{r}_2) g_\nu(\mathbf{r}_1), \tag{2.42}
\end{aligned}$$

las integrales que conforman el elemento de matriz de Fock se definen como:

- Integral de energía cinética

$$T_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} g_\mu^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) g_\nu(\mathbf{r}). \tag{2.43}$$

- Integral de energía de interacción núcleo-electrón

$$V_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} g_\mu^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{Z}{r} \right) g_\nu(\mathbf{r}). \tag{2.44}$$

- Integrales bielectrónicas

$$\begin{aligned}
&\int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} (2 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \psi_b(\mathbf{r}_2) g_\nu(\mathbf{r}_1) \\
&= \sum_{\sigma=1}^k \sum_{\lambda=1}^k C_{\sigma b} C_{\lambda b}^* \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) g_\lambda^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} (2 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) g_\sigma(\mathbf{r}_2) g_\nu(\mathbf{r}_1) \\
&= \sum_{\sigma=1}^k \sum_{\lambda=1}^k C_{\sigma b} C_{\lambda b}^* [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)]. \tag{2.45}
\end{aligned}$$

De manera general la integral

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) g_\nu(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} g_\lambda^*(\mathbf{r}_2) g_\sigma(\mathbf{r}_2), \tag{2.46}$$

se conoce como integral de cuatro índices. Como consecuencia de estas definiciones, el elemento $F_{\mu\nu}$ se puede reescribir como sigue

$$F_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu} + \sum_{b=1}^{N/2} \sum_{\sigma=1}^k \sum_{\lambda=1}^k C_{\sigma b} C_{\lambda b}^* [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)]. \tag{2.47}$$

En este punto resulta conveniente definir a la matriz de densidad

$$P_{\sigma\lambda} = 2 \sum_{b=1}^{N/2} C_{\sigma b} C_{\lambda b}^* \tag{2.48}$$

de esta manera, la ecuación (2.47) adquiere su forma final

$$F_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu} + \sum_{\sigma=1}^k \sum_{\lambda=1}^k P_{\sigma\lambda} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right]. \quad (2.49)$$

El segundo paso requerido para la solución de las ecuaciones de Hartee-Fock consiste en definir de manera explícita a las funciones de base $g_{\mu}(\mathbf{r})$, y con ello resolver cada una de las integrales involucradas en los elementos de matriz, esto se trata detalladamente en el capítulo 4.1.

2.3. Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad, DFT por sus siglas en inglés: *Density Functional Theory*, tiene como premisa reemplazar la búsqueda de la función de onda $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, una función que depende de un total de $4N$ variables, por una función mucho más sencilla, la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, una función que independientemente del número de electrones contiene únicamente tres variables, las componentes espaciales[12].

A diferencia de la función de onda que carece de significado físico directo, la densidad electrónica es un observable que se puede determinar experimentalmente, representa el número de electrones por unidad de volumen, es una función no negativa y además, integra al número de electrones del sistema

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N. \quad (2.50)$$

Los teoremas que establecen a la densidad electrónica como la función de trabajo fundamental y que además constituyen los cimientos de la DFT, fueron propuestos por Pierre Hohenberg y Walter Kohn a mediados de 1960.

- El primer teorema enuncia lo siguiente: *El potencial externo está determinado, hasta una constante aditiva, por la densidad electrónica.*

En este formalismo, y en el caso de estudiar la estructura electrónica de la materia, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ hace referencia al potencial generado por los núcleos que conforman el sistema. Para un átomo individual, dicho potencial externo tiene la siguiente definición

$$v(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r}. \quad (2.51)$$

De acuerdo con este primer teorema, si tanto N como $v(\mathbf{r})$ están determinados por $\rho(\mathbf{r})$, y considerando que N y $v(\mathbf{r})$ nos permiten especificar el operador Hamiltoniano, y con él todas las propiedades del estado fundamental del sistema, entonces resulta plausible definir a la energía como un funcional de la densidad electrónica

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.52)$$

donde $T[\rho]$ representa la energía cinética de los electrones, $V_{ne}[\rho]$ la energía de interacción núcleo-electrón y $V_{ee}[\rho]$ la energía de interacción electrón-electrón. En la aproximación mecánico cuántica habitual, la densidad electrónica se obtiene a partir de la función de onda

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int d\omega_1 \int \dots \int d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)|^2. \quad (2.53)$$

Esta relación es muy importante, ya que permite escribir el valor esperado del potencial externo en términos de la densidad electrónica

$$V_{ne}[\rho] = \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (2.54)$$

Debido a que $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ no dependen del potencial externo, ambas contribuciones constituyen el denominado funcional universal de Hohenberg y Kohn

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.55)$$

por lo tanto, la energía se puede reescribir de la siguiente forma

$$\mathcal{E}[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (2.56)$$

- El segundo teorema provee un principio variacional para la energía y asegura que: *Para una densidad electrónica de prueba $\bar{\rho}(\mathbf{r})$, tal que $\bar{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y*

$$\int d\mathbf{r} \bar{\rho}(\mathbf{r}) = N, \quad (2.57)$$

entonces

$$E[\bar{\rho}] \geq \mathcal{E}[\rho]. \quad (2.58)$$

La ecuación (2.56) representa el caballito de batalla de la DFT, sin embargo, no proporciona una vía práctica para calcular \mathcal{E} a partir de $\rho(\mathbf{r})$, puesto que, hasta el día de hoy se desconoce la forma exacta del funcional $F_{\text{HK}}[\rho]$. En principio, en el momento en el que se establezca la forma exacta del funcional universal, este método podría ser aplicado con exactitud a cualquier sistema electrónico.

2.3.1. El método de Kohn-Sham

En 1965, Walter Kohn y Lu Jeu Sham proponen una alternativa para modelar el funcional universal de Hohenberg y Kohn ($F_{\text{HK}}[\rho]$). Su propuesta, conocida como el método de Kohn-Sham (KS), toma como punto de partida un sistema ficticio conformado por N electrones independientes (electrones que no interactúan entre sí) descritos por un operador Hamiltoniano de electrones independientes cuya forma es la siguiente

$$\hat{\mathcal{H}}_s = \sum_{i=1}^N \hat{h}_s(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right]. \quad (2.59)$$

El potencial de este sistema ficticio $v_s(\mathbf{r}_i)$ no contiene términos de repulsión electrónica, además, la función de onda de este sistema Ψ_s está descrita por un determinante de Slater (similar al utilizado en el método HF), en consecuencia, el valor esperado de la energía cinética de este sistema tiene una expresión bien definida

$$T_s = \left\langle \Psi_s \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \right| \Psi_s \right\rangle = \sum_{i=1}^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle. \quad (2.60)$$

Así mismo, al sustituir Ψ_s en la ecuación (2.53) la densidad electrónica toma la siguiente forma

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \int d\omega \chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_i(\mathbf{x}). \quad (2.61)$$

En este caso $\rho_s(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica exacta del estado fundamental de N electrones no interactuantes.

Kohn y Sham notaron que al tomar como referencia este sistema ficticio de electrones no interactuantes, el potencial $v_s(\mathbf{r})$ en principio puede ajustarse a un potencial efectivo $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ de modo que $\rho_s(\mathbf{r})$ sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental del sistema de estudio $\rho(\mathbf{r})$. La ventaja de este sistema de referencia es que provee una expresión para la energía cinética, sin embargo, T_s no es el funcional de energía cinética exacto, de modo que existe una diferencia

$$\Delta T = T[\rho] - T_s \therefore T[\rho] = \Delta T + T_s. \quad (2.62)$$

Ya se tiene la primera contribución del funcional universal, la segunda contribución viene de la energía de interacción entre los electrones, para este caso, Kohn y Sham proponen que

$$V_{ee}[\rho] = V_{\text{coul}}[\rho] + V_{\text{no-coul}}[\rho], \quad (2.63)$$

donde $V_{\text{coul}}[\rho]$ representa la repulsión coulombica entre dos distribuciones de carga

$$V_{\text{coul}}[\rho] = J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.64)$$

y $V_{\text{no-coul}}[\rho]$ representa la interacción interelectrónica de carácter no coulombico. Al sustituir las ecuaciones (2.62) y (2.63) en (2.55) el funcional universal de Hohenberg y Kohn toma la siguiente forma

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T_s + J[\rho] + \Delta T + V_{\text{no-coul}}[\rho], \quad (2.65)$$

ΔT y $V_{\text{no-coul}}[\rho]$ se agrupan en un sólo término denominado funcional de energía de intercambio y correlación

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T + V_{\text{no-coul}} = T[\rho] - T_s + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (2.66)$$

La sustitución de las ecuaciones (2.65) y (2.66) en (2.56) conducen a una expresión para la energía denominada energía de Kohn-Sham, E_{KS}

$$E_{\text{KS}} = T_s + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.67)$$

Los espín-orbitales que minimizan la energía E_{KS} deben satisfacer las ecuaciones de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] \chi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{x}), \quad (2.68)$$

siendo $v_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ el potencial efectivo de Kohn-Sham

$$v_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.69)$$

y $v_{xc}(\mathbf{r})$ el potencial de intercambio y correlación

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (2.70)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham (2.68), tienen la misma forma que las ecuaciones de Hartree-Fock (2.22), sin embargo, la principal diferencia radica en que el método de Kohn-Sham tiene la capacidad de incorporar no sólo el efecto del intercambio, sino también toda la correlación electrónica.

La forma exacta de $E_{xc}[\rho]$ y en consecuencia de $v_{xc}(\mathbf{r})$, se desconoce, a pesar de ello, su búsqueda constituye uno de los desafíos más grandes en la DFT. Al día de hoy se han realizado diferentes aproximaciones para modelar el potencial de intercambio y correlación[37], algunas de esas aproximaciones son consideradas más adelante en este estudio.

2.3.2. Solución de las ecuaciones de Kohn-Sham

Para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham, se van a considerar sistemas atómicos con un número par de electrones (capa cerrada), orbitales espaciales doblemente ocupados (restringidos) y expandidos de acuerdo con la ecuación (2.36). Esencialmente las ecuaciones (2.22) y (2.68) son muy similares, la única diferencia radica en el potencial de intercambio, de manera que, basta con realizar las modificaciones apropiadas en el último término de la definición de $F_{\mu\nu}$ para pasar de un método a otro. Por lo tanto, las ecuaciones de Kohn-Sham se pueden entender como una extensión de las ecuaciones de Hartree-Fock, donde

$$F_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu} + \sum_{\sigma=1}^k \sum_{\lambda=1}^k P_{\sigma\lambda}(\mu\nu|\lambda\sigma) + V_{\mu\nu}^{(\text{KS})}, \quad (2.71)$$

el potencial de intercambio de Hartree-Fock es reemplazado por $v_{xc}(\mathbf{r})$, lo que produce el elemento de matriz

$$V_{\mu\nu}^{(\text{KS})} = \int d\mathbf{r} g_{\mu}^*(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) g_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (2.72)$$

Capítulo 3

El átomo de hidrógeno

*Aquellos que no quedan disgustados,
la primera vez que inician con la
mecánica cuántica, seguramente no la
entendieron*

Niels Bohr

Hasta este punto, ya se han discutido dos metodologías que permiten abordar el estudio de la estructura electrónica de sistemas atómicos conformados por dos o más electrones (véase capítulo 2, secciones 2.1 y 2.3.1); sin embargo, antes de incursionar en el análisis de estos sistemas, resulta conveniente y muy ilustrativo empezar con el sistema más sencillo de la tabla periódica, el átomo de hidrógeno. La ecuación de Schrödinger asociada al átomo de hidrógeno libre y confinado por los potenciales considerados en este capítulo admite una solución analítica (exacta). Dicha solución se discute detalladamente en este capítulo, puesto que constituye los fundamentos para el estudio de átomos multielectrónicos sometidos a las mismas condiciones de confinamiento.

3.1. Solución analítica del átomo de hidrógeno confinado por cuatro potenciales distintos

Comenzamos este capítulo con la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno (en unidades atómicas)

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}\right]\Psi = \xi\Psi, \quad (3.1)$$

donde Ψ representa la función de onda, ξ la energía electrónica, $-\nabla^2/2$ es el operador de energía cinética del electrón y \hat{V} el operador de energía potencial. De acuerdo con el modelo de confinamiento donde el átomo se encuentra inmerso en el centro de una cavidad esférica

de radio r_0 , \hat{V} está definido como sigue:

$$\hat{V} = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < r_0 \\ V_c(r) & r \geq r_0 \end{cases}, \quad (3.2)$$

en la región dentro de la cavidad el potencial corresponde a la interacción del núcleo con el electrón, (Z es el número atómico, en el caso del átomo de hidrógeno $Z = 1$). En la región fuera de la cavidad, $V_c(r)$ constituye el denominado potencial de confinamiento. Los potenciales de confinamiento abordados en este capítulo son los siguientes,

$$V_c(r) = \begin{cases} \infty & \text{pozo de altura infinita} \\ U_0 & \text{pozo de altura finita} \\ -\frac{Z}{\epsilon r} & \text{dieléctrico continuo} \\ \frac{1}{2}\omega_0^2 r^2 & \text{oscilador armónico isótropo} \end{cases}, \quad (3.3)$$

U_0 representa una constante finita, ϵ es la constante dieléctrica del medio y ω_0 es la frecuencia natural del oscilador armónico isótropo. Debido a la simetría esférica del potencial dentro y fuera de la cavidad, resulta conveniente utilizar coordenadas esféricas. En este caso el operador ∇^2 está dado por la ecuación (4.8) y la función de onda se propone como un producto de dos contribuciones

$$\Psi = R(r)Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (3.4)$$

donde $R(r)$ representa la contribución debida a la parte radial y $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ es la contribución debida a la parte angular. A partir de estas definiciones, la ecuación de Schrödinger adopta la siguiente forma

$$\left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \hat{V} \right] R(r) = \xi R(r). \quad (3.5)$$

Esta última expresión es conocida como la ecuación radial del átomo de hidrógeno.

3.1.1. Solución dentro de la cavidad de confinamiento

En esta región, la ecuación radial (3.5) contiene el potencial de interacción coulombico nucleo-electrón

$$\left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right] R_{\text{in}}(r) = \xi R_{\text{in}}(r), \quad (3.6)$$

La solución de esta ecuación se escribe como¹

$$R_{\text{in}}(r) = Ar^\ell \Phi(r), \quad (3.7)$$

¹El subíndice «in» indica que se trata de la región dentro (*inside*) de la cavidad.

donde A es una constante de normalización y $\Phi(r)$ satisface la siguiente ecuación diferencial

$$\left[r \frac{d^2}{dr^2} + 2(\ell + 1) \frac{d}{dr} + 2Z + 2\xi r \right] \Phi(r) = 0. \quad (3.8)$$

Proponiendo a $\Phi(r)$ como una expansión en serie de potencias

$$\Phi(r) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i r^i, \quad (3.9)$$

los coeficientes deben satisfacer la siguiente relación de recurrencia de tres términos

$$c_{i+2} = -\frac{2(Zc_{i+1} + \xi c_i)}{(i+2)(i+2\ell+3)}, \quad (3.10)$$

con

$$c_1 = -\frac{Z}{\ell+1} c_0. \quad (3.11)$$

Por conveniencia se define a $c_0 = 1$, sin pérdida de generalidad ya que la normalización está impuesta sobre A . El procedimiento mostrado en esta sección para la obtención de la función de onda radial dentro de la cavidad de confinamiento fue reportado por E. Ley-Koo y S. Rubinstein[24]. Merece la pena mencionar que esta solución es general y puede aplicarse no sólo al átomo de hidrógeno, sino también a la serie isoelectrónica He^+ , Li^{2+} , etc.

3.1.2. Solución fuera de la cavidad de confinamiento

En esta región², la ecuación radial (3.5) contiene el potencial de confinamiento $V_c(r)$

$$\left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V_c(r) \right] R_{\text{out}}(r) = \xi R_{\text{out}}(r). \quad (3.12)$$

El primer potencial de confinamiento que vamos a abordar en este capítulo corresponde a un pozo de potencial infinito.

Confinamiento por un pozo de potencial infinito, $V_c = \infty$

En este caso, el pozo de altura infinita no le permite a la función de onda radial extenderse en la región fuera de la cavidad y en consecuencia $R_{\text{out}}(r) = 0$. Por lo tanto, únicamente es necesario encontrar las raíces de la expansión en serie de potencias de la ecuación (3.9). Por supuesto, resulta impráctico utilizar un número infinito de términos en la expansión, por lo tanto, es preciso truncar la serie a un número finito de términos n_T

$$\Phi(\xi, r) = \sum_{i=0}^{n_T} c_i(\xi) r^i. \quad (3.13)$$

En esta última expresión se ha hecho énfasis en la dependencia energética debido a que es posible proceder de dos maneras distintas.

²El subíndice «out» indica que se trata de la región fuera (*outside*) de la cavidad.

- La primera consiste en fijar Z y ξ , en consecuencia, la búsqueda de las raíces corresponde a encontrar r_0 . Esta búsqueda se puede llevar a cabo utilizando el método de Newton-Rhapon[10],

$$r_{n+1} = r_n - \frac{\Phi(\xi, r_n)}{\Phi'(\xi, r_n)} \quad (3.14)$$

donde

$$\Phi'(\xi, r) = \frac{d}{dr}\Phi(\xi, r) = \sum_{i=1}^{n_T} i c_i(\xi) r^{i-1}, \quad (3.15)$$

y r_n representa un valor de prueba. La convergencia se alcanza hasta que el valor absoluto de la diferencia entre r_n y r_{n+1} alcanza un cierto valor umbral, en nuestro caso particular, hasta que $|r_{n+1} - r_n| \leq 1 \times 10^{-12}$.

- La segunda manera consiste en dejar fijos Z y r_0 , por consiguiente, la búsqueda de las raíces corresponde a encontrar ξ . Al igual que el caso anterior, la búsqueda puede proceder utilizando el método de Newton-Rhapon

$$\xi_{n+1} = \xi_n - \frac{\Phi(\xi_n, r_0)}{\dot{\Phi}(\xi_n, r_0)}, \quad (3.16)$$

donde

$$\dot{\Phi}(\xi, r) = \frac{d}{d\xi}\Phi(\xi, r) = \sum_{i=0}^{n_T} r^i \frac{d}{d\xi} c_i(\xi) = \sum_{i=0}^{n_T} r^i \dot{c}_i. \quad (3.17)$$

Los nuevos coeficientes deben satisfacer la siguiente relación de recurrencia

$$\dot{c}_{i+2} = -\frac{2(Z\dot{c}_{i+1} + \xi\dot{c}_i + c_i)}{(i+2)(i+2\ell+3)}, \quad (3.18)$$

siendo $\dot{c}_0 = \dot{c}_1 = 0$. ξ_n representa un valor de prueba y la convergencia se alcanza hasta que el valor absoluto de la diferencia entre ξ_n y ξ_{n+1} alcanza un cierto valor umbral, en nuestro caso particular, hasta que $|\xi_{n+1} - \xi_n| \leq 1 \times 10^{-12}$. Este último procedimiento para la búsqueda de la energía electrónica fue propuesto por N. Aquino y colaboradores[3] quienes reportaron hasta 100 cifras significativas de precisión en sus cálculos para el átomo de hidrógeno.

Quedan tres potenciales de confinamiento distintos, cada uno conduce a una determinada ecuación diferencial; sin embargo, resulta conveniente mostrar que con las debidas manipulaciones algebraicas, para estos potenciales de confinamiento restantes, las ecuaciones diferenciales adoptan la forma de la ecuación de Kummer[1]

$$\left[x \frac{d^2}{dx^2} + (b-x) \frac{d}{dx} - a \right] f(x) = 0. \quad (3.19)$$

Esta ecuación diferencial tiene dos soluciones linealmente independientes reportadas en la literatura como: función hipergeométrica confluyente de primer tipo $M(a, b, x)$, y función hipergeométrica confluyente de segundo tipo $U(a, b, x)$ [1].

Confinamiento por un pozo de altura finita, $V_c = U_0$

En este caso, el potencial de confinamiento es una constante y la ecuación diferencial a resolver es la siguiente

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + U_0 \right] R_{\text{fnt}}(r) = \xi R_{\text{fnt}}(r). \quad (3.20)$$

Aquí, la solución encontrada por E. Ley Koo y S. Rubinstein[24] es³

$$R_{\text{fnt}}(r) = B_{\text{fnt}} r^{-\ell-1} e^{-\kappa r} f(r), \quad (3.21)$$

donde B_{fnt} es la constante de normalización en esta región y el parámetro κ está definido como

$$\kappa = \sqrt{2(U_0 - \xi)}. \quad (3.22)$$

La función $f(r)$ de la ecuación (3.21) debe satisfacer la siguiente ecuación diferencial

$$\left[r \frac{d^2}{dr^2} - 2(\ell + \kappa r) \frac{d}{dr} + 2\ell\kappa \right] f(r) = 0. \quad (3.23)$$

Para la obtención de la ecuación de Kummer, resulta conveniente utilizar el siguiente escalamiento

$$x = 2\kappa r. \quad (3.24)$$

De esta manera la ecuación (3.23) se convierte en (3.19) con

$$a = -\ell \quad (3.25)$$

y

$$b = -2\ell. \quad (3.26)$$

Para este potencial, es útil usar la solución $f(x) = M(a, b, x)$, misma que en este caso se convierte en un polinomio de grado ℓ , es decir, $f(x) = P_\ell(x)$. Por ejemplo

$$P_\ell(x) = \begin{cases} 1, & \ell = 0, \text{ estados tipo s} \\ 1 + \frac{1}{2}x, & \ell = 1, \text{ estados tipo p} \\ 1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{12}x^2, & \ell = 2, \text{ estados tipo d} \\ 1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{10}x^2 + \frac{1}{120}x^3, & \ell = 3, \text{ estados tipo f} \end{cases} \quad (3.27)$$

De acuerdo con la solución analítica, el comportamiento asintótico de la función de onda radial para este potencial es

$$R_{\text{fnt}}(r) \sim r^{-\ell-1} e^{-\sqrt{2(U_0-\xi)}r}. \quad (3.28)$$

En este caso, los estados enlazantes caen en el intervalo energético

$$E_n^{\text{libre}} < \xi < U_0, \quad (3.29)$$

donde $E_n^{\text{libre}} = -Z^2/(2n^2)$ es la energía del átomo de hidrógeno libre. Si $\xi > U_0$ el electrón deja de estar ligado al núcleo y su comportamiento es similar al de una partícula libre.

³El subíndice «fnt» enfatiza que el confinamiento corresponde a un pozo de altura finita.

Confinamiento por un dieléctrico continuo $V_c(r) = -Z/(\epsilon r)$

La ecuación diferencial asociada a este potencial es la siguiente⁴

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{\epsilon r} \right] R_{\text{dlc}}(r) = \xi R_{\text{dlc}}(r). \quad (3.30)$$

En principio las ecuaciones (3.30) y (3.6) son prácticamente iguales, sólo difieren por una constante en el potencial; sin embargo, en esta región $R_{\text{dlc}}(r) \rightarrow 0$ a medida que $r \rightarrow \infty$, por esa razón proponemos la siguiente solución

$$R_{\text{dlc}}(r) = B_{\text{dlc}} r^\ell e^{-\sqrt{-2\xi}r} f(r). \quad (3.31)$$

Aquí, $f(r)$ debe satisfacer la siguiente ecuación diferencial

$$\left[r \frac{d^2}{dr^2} + 2 \left(\ell + 1 - \sqrt{-2\xi}r \right) \frac{d}{dr} + 2 \left(\frac{Z}{\epsilon} - (\ell + 1)\sqrt{-2\xi} \right) \right] f(r) = 0. \quad (3.32)$$

Para la solución de esta ecuación diferencial, el siguiente escalamiento resulta crucial

$$x = 2\sqrt{-2\xi}r, \quad (3.33)$$

en consecuencia, la ecuación (3.32) se transforma en (3.19) con

$$a = \ell + 1 - \frac{Z}{\epsilon\sqrt{-2\xi}}, \quad (3.34)$$

y

$$b = 2(\ell + 1). \quad (3.35)$$

Contrario al potencial de confinamiento previo, en este caso $f(x) = U(a, b, x)$ resulta ser la solución apropiada⁵. Para este potencial, la función de onda radial exhibe el siguiente comportamiento asintótico

$$R_{\text{dlc}}(r) \sim r^{-\left(1 - \frac{Z}{\epsilon\sqrt{-2\xi}}\right)} e^{-\sqrt{-2\xi}r} \quad (3.36)$$

Al igual que en el potencial de confinamiento previo, el comportamiento asintótico de la función de onda radial está gobernado por una exponencial; sin embargo, en este caso, el exponente del factor preexponencial no necesariamente es un número entero y depende de la energía electrónica ξ , y la constante dieléctrica ϵ .

Para estados enlazantes, el intervalo energético en el cual estamos interesados es el siguiente

$$E_n^{\text{libre}} < \xi < 0. \quad (3.37)$$

Análogamente al potencial finito, si $\xi > 0$ el electrón deja de estar ligado al núcleo y en consecuencia su comportamiento es parecido al de una partícula libre.

⁴El subíndice «dlc» enfatiza que el confinamiento corresponde a un dieléctrico continuo.

⁵En el límite $x \rightarrow \infty$, la función $U(a, b, x) \rightarrow x^{-a}$, esto garantiza que el comportamiento asintótico de la solución $R_{\text{dlc}}(r)$ sea el adecuado. Para más detalles véase el apéndice B.

Confinamiento por un potencial parabólico, $V_c(r) = \omega_0^2 r^2/2$

Este es el último potencial de confinamiento que vamos a abordar en este estudio. La ecuación diferencial asociada a este potencial tiene la siguiente forma⁶

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2} \omega_0^2 r^2 \right] R_{\text{prb}}(r) = \xi R_{\text{prb}}(r). \quad (3.38)$$

Para la solución de esta ecuación diferencial proponemos escribir a $R_{\text{prb}}(r)$ como sigue

$$R_{\text{prb}}(r) = B_{\text{prb}} r^\ell e^{-\frac{1}{2} \omega_0 r^2} f(r), \quad (3.39)$$

esta propuesta conduce a la siguiente ecuación diferencial para $f(r)$,

$$\left[r \frac{d^2}{dr^2} + 2(\ell+1 - \omega_0 r^2) \frac{d}{dr} + [2\xi - (2\ell+3)\omega_0] r \right] f(r) = 0. \quad (3.40)$$

En este caso, utilizamos la siguiente transformación no lineal

$$x = \omega_0 r^2 \quad (3.41)$$

para transformar la ecuación (3.40) en (3.19) con

$$a = \frac{1}{2} \left(\ell + \frac{3}{2} - \frac{\xi}{\omega_0} \right), \quad (3.42)$$

y

$$b = \ell + \frac{3}{2}. \quad (3.43)$$

Para este confinamiento, la función $f(x) = U(a, b, x)$ es la mejor opción para la solución, misma que es responsable del comportamiento asintótico de la función de onda radial

$$R_{\text{prb}}(r) \sim r^{-\frac{1}{2}} \left(3 - \frac{2\xi}{\omega_0} \right) e^{-\frac{1}{2} \omega_0 r^2}. \quad (3.44)$$

De todos los potenciales considerados en este estudio, este es el único en el que una función gaussiana gobierna el comportamiento asintótico de la función de onda radial.

Para tener una idea acerca del espectro energético de los estados enlazantes, es preciso considerar el límite cuando $r_0 \rightarrow 0$. Cuando alcanzamos ese límite, no hay más contribución coulombica y en consecuencia, el electrón únicamente experimenta la acción del potencial parabólico; por consiguiente, el intervalo energético de estados enlazantes debe ser

$$E_n^{\text{libre}} < \xi < E_{n',\ell}^{\text{osc}} \quad (3.45)$$

siendo $E_{n',\ell}^{\text{osc}}$ la energía de un oscilador armónico isótropo

$$E_{n',\ell}^{\text{osc}} = \frac{1}{2} (4n' + 2\ell + 3) \omega_0, \quad (3.46)$$

y $n' = 0, 1, 2, \dots$ es un número cuántico relacionado al número de nodos de la función de onda radial del oscilador armónico, de modo que $n' \neq n$.

⁶El subíndice «prb» enfatiza que el confinamiento está asociado al potencial de un oscilador armónico isótropo, también referido en este trabajo como potencial parabólico.

3.1.3. Continuidad de la soluciones dentro y fuera de la cavidad

A excepción del pozo de potencial de altura infinita, para garantizar la continuidad de las soluciones dentro y fuera de la cavidad correspondientes al resto de los potenciales de confinamiento, resulta fundamental imponer las siguientes condiciones a la frontera

$$R_{\text{in}}(r)\Big|_{r=r_0} = R_{\text{out}}(r)\Big|_{r=r_0} \quad (3.47)$$

y

$$\frac{dR_{\text{in}}(r)}{dr}\Big|_{r=r_0} = \frac{dR_{\text{out}}(r)}{dr}\Big|_{r=r_0} \quad (3.48)$$

La primera condición conduce a una relación entre las constantes de normalización y, a partir de la segunda condición (utilizando derivadas logarítmicas) se obtiene una ecuación que permite obtener el radio de confinamiento r_0 , o la energía ξ .

Potencial finito, $V_c = U_0$

A partir de la primera condición

$$B_{\text{fnt}} = A \frac{r_0^{2\ell+1} e^{\kappa r_0} \Phi(r_0)}{P_\ell(x_0)} \quad (3.49)$$

A partir de la segunda condición

$$r_0 \left[\Phi'(r_0) P_\ell(x_0) - \Phi(r_0) P_\ell'(x_0) \right] + (2\ell + 1 + \kappa r_0) \Phi(r_0) P_\ell(x_0) = 0 \quad (3.50)$$

donde $x_0 = 2\kappa r_0$ y κ está definida en la ecuación (3.22).

Dieléctrico continuo, $V_c(r) = -Z/(\epsilon r)$

A partir de la primera condición

$$B_{\text{dlc}} = A \frac{e^{\sqrt{-2\xi} r_0} \Phi(r_0)}{U(a, b, x_0)} \quad (3.51)$$

A partir de la segunda condición

$$\left(\Phi'(r_0) + \sqrt{-2\xi} \Phi(r_0) \right) U(a, b, x_0) + 2 \left((\ell + 1) \sqrt{-2\xi} - \frac{Z}{\epsilon} \right) \Phi(r_0) U(a + 1, b + 1, x_0) = 0 \quad (3.52)$$

Esta ecuación es obtenida utilizando la siguiente propiedad

$$\frac{d}{dx} U(a, b, x) = -a U(a + 1, b + 1, x). \quad (3.53)$$

Aquí, $x_0 = 2\sqrt{-2\xi} r_0$ y los parámetros a y b están definidos en las ecuaciones (3.34) y (3.35), respectivamente.

Potencial parabólico, $V_c(r) = \frac{1}{2}\omega_0^2 r^2$

A partir de la primera condición

$$B_{\text{prb}} = A \frac{e^{\frac{1}{2}\omega_0 r_0^2} \Phi(r_0)}{U(a, b, x_0)} \quad (3.54)$$

A partir de la segunda condición

$$\left[\Phi'(r_0) + \omega_0 r_0 \Phi(r_0) \right] U(a, b, x_0) + 2a\omega_0 r_0 \Phi(r_0) U(a+1, b+1, x_0) = 0. \quad (3.55)$$

Aquí, $x_0 = \omega_0 r_0^2$ y los parámetros a y b están definidos en las ecuaciones (3.42) y (3.43), respectivamente.

Finalmente, para tener una descripción completa de la función de onda radial, es crucial el cálculo de las constantes de normalización a partir de la condición de normalización

$$\int_0^{r_0} r^2 R_{\text{in}}(r)^2 dr + \int_{r_0}^{\infty} r^2 R_{\text{out}}(r)^2 dr = 1. \quad (3.56)$$

3.2. Resultados: Solución analítica

Para obtener la solución del átomo de hidrógeno confinado por los cuatro potenciales considerados en este capítulo, se establecen primeramente Z , ℓ y U_0 para el potencial finito, ϵ para el dieléctrico continuo y ω_0 para el potencial parabólico. Con esta información, hay dos caminos para llevar a cabo los cálculos numéricos

1. Fijar ξ para obtener el radio de confinamiento r_0 .
2. Fijar r_0 para obtener la correspondiente energía electrónica ξ .

En este capítulo utilizamos las dos opciones y encontramos las raíces de las ecuaciones (3.13), (3.50), (3.52) y (3.55) utilizando el programa Mathematica v11.2[31] con $n_T = 26$ para las series (3.13) y (3.15).

3.2.1. Estado fundamental del átomo de hidrógeno confinado

Comenzamos con la energía total y sus contribuciones para el estado fundamental ($n = 1$, $\ell = 0$) del átomo de hidrógeno confinado por los cuatro potenciales considerados en este capítulo. Como se mencionó previamente, la energía electrónica total puede ser un parámetro de entrada y posteriormente se procede con el cálculo de r_0 , o viceversa, se fija primero r_0 y se procede a calcular ξ . En ambos casos, los resultados correspondientes se presentan en las tablas 3.1 y 3.2. En ambas tablas utilizamos dos valores para cada potencial a) $\epsilon = 2.5$ y 80.0 b) $U_0 = 0.0$ y 0.5 au y c) $\omega_0 = 0.5$ y 1.0 au. Los resultados relacionados al confinamiento por paredes impenetrables también se incluyen en estas tablas.

ξ	Radio de confinamiento, r_0						
	Dieléctrico continuo		Potencial finito		Potencial parabólico		Potencial inf.
	ϵ		U_0		ω_0		
	2.5	80.0	0.0	0.5	0.5	1.0	
-0.490	2.90788	3.13972	3.14529	3.56504	3.88423	4.10496	4.33779
-0.400	1.53269	1.77460	1.78020	2.08718	2.17514	2.46196	2.81127
-0.300	1.10203	1.37122	1.34720	1.65794	1.66654	1.95474	2.37974
-0.200	0.80832	1.13235	1.13899	1.41510	1.38330	1.65991	2.13197
-0.125	0.55933	0.99245	1.00000	1.28408	1.23305	1.49926	2.00000
-0.085	0.23426	0.92241	0.93078	1.22506	1.16603	1.42684	1.94123

Tabla 3.1: Resultados correspondientes al estado 1s del átomo de hidrógeno confinado. El valor de r_0 se obtuvo fijando ξ y los parámetros para cada potencial de confinamiento, U_0 , ϵ y ω_0 . Todos los resultados se reportan en unidades atómicas.

El impacto que tiene cada potencial de confinamiento en r_0 es evidente en la tabla 3.1. Para construir esta tabla primero se fija la energía y posteriormente se obtiene el valor de r_0 . Para un confinamiento por un pozo de altura finita se observa como al incrementar la altura del pozo también aumenta el radio de confinamiento. Así mismo, para un valor fijo de energía se observa la siguiente tendencia $r_0^{\text{inf}} > r_0^{\text{parab}} > r_0^{\text{finito}} > r_0^{\text{dielec}}$.

r_0	Energía electrónica total, ξ						
	Dieléctrico continuo		Potencial finito		Potencial parabólico		Potencial inf.
	ϵ		U_0		ω_0		
	2.5	80.0	0.0	0.5	0.5	1.0	
1.0	-0.26720	-0.12927	-0.12500	0.11097	0.03531	0.26516	2.37399
2.0	-0.45407	-0.43186	-0.43122	-0.38511	-0.37348	-0.31202	-0.12500
3.0	-0.49144	-0.48734	-0.48722	-0.47592	-0.46660	-0.45225	-0.42397
4.0	-0.49847	-0.49770	-0.49767	-0.49496	-0.49150	-0.48836	-0.48327
5.0	-0.49973	-0.49959	-0.49958	-0.49899	-0.49800	-0.49735	-0.49641

Tabla 3.2: Resultados correspondientes al estado 1s del átomo de hidrógeno confinado. En este caso, ξ se obtiene fijando r_0 y los parámetros para cada potencial de confinamiento, U_0 , ϵ y ω_0 . Todos los resultados se reportan en unidades atómicas.

Un resumen de estos resultados se presenta en la figura 3.1 donde observamos que paredes impenetrables incrementan rápidamente la energía total. Contrario a este resultado, el confinamiento impuesto por un dieléctrico continuo produce los cambios más pequeños entre estos potenciales. Por lo tanto, paredes rígidas, en principio no pueden ser utilizadas para modelar el comportamiento, cuando un potencial de dieléctrico continuo es empleado para emular efectos de solvente. Los confinamientos correspondientes al pozo de altura finita y al potencial parabólico entregan energías que en encuentran localizadas entre los resultados obtenidos por un dieléctrico continuo y paredes impenetrables.

Cuando se utiliza un potencial infinito, la energía crece rápidamente y tiende a infinito a medida que el radio de confinamiento tiende a cero. Sin embargo, el resto de los potenciales presentan un límite superior para esta propiedad. Para el dieléctrico continuo este límite

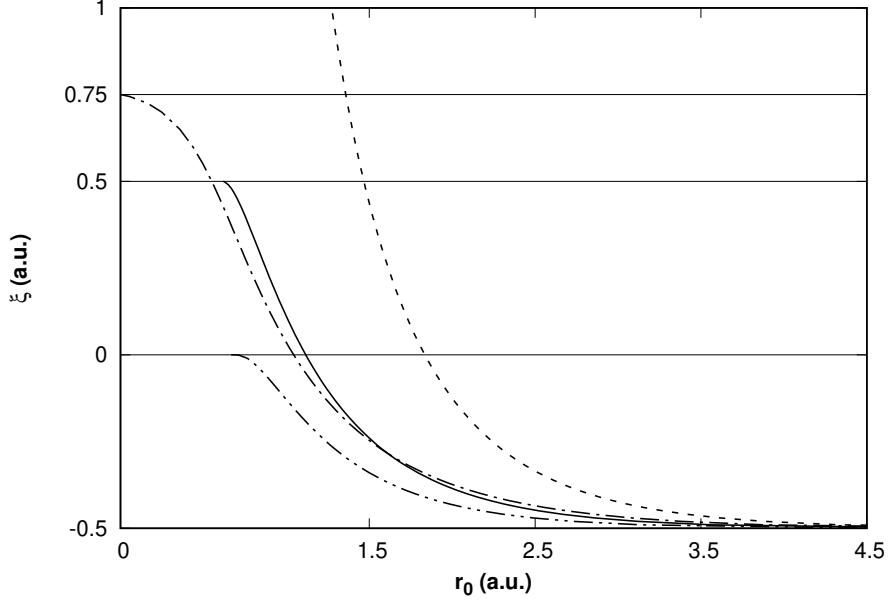


Figura 3.1: Energía electrónica total ξ , en función de el radio de la cavidad r_0 , del átomo de hidrógeno confinado por paredes impenetrables (línea discontinua), un potencial parabólico (línea punto-discontinua, $\omega_0 = 0.5$ au), un potencial finito (línea sólida, $U_0 = 0.5$ au) y un dieléctrico continuo (línea punto-punto-discontinua, $\epsilon = 80.0$).

superior es cero (véase ecuación 3.37) para un potencial constante este límite superior es precisamente la altura del pozo U_0 (véase ecuación 3.29) y para el potencial parabólico este límite superior es aquél impuesto por el oscilador armónico (véase ecuación 3.45) debido a que en este caso, $r_0 = 0.0$ au, el potencial y la energía corresponden al oscilador armónico isótropo. Estos límites superiores son representados en la figura 3.1 por líneas horizontales.

Así mismo, en esta figura se observa que los límites superiores para los potenciales correspondientes a un pozo de altura finita y un dieléctrico continuo son alcanzados para $r_0 = 0.618786$ au y $r_0 = 0.644281$ au, respectivamente. Esto significa que para estos radios de confinamiento el átomo de hidrógeno alcanza la ionización.

La tabla 3.2 se construyó fijando el valor de r_0 y posteriormente se obtuvo la energía electrónica total ξ . Esto equivale a trazar líneas verticales en la figura 3.1. Para un radio de confinamiento fijo, se observa que un confinamiento por paredes impenetrables arroja la energía más alta. Merece la pena señalar que para los potenciales correspondientes a un pozo de altura finita y un dieléctrico continuo, si $r_0 < 0.618786$ au y $r_0 = 0.644281$ au respectivamente, ya no hay solución de la ecuación de Kummer, debido a que en estos casos el átomo de hidrógeno se encuentra ionizado.

Contribuciones energéticas

Por construcción, varias propiedades atómicas deben evaluarse en dos regiones debido a que la función de onda del átomo de hidrógeno está definida por secciones $R_{\text{in}}(r)$ si $r < r_0$ y $R_{\text{out}}(r)$ si $r \geq r_0$. Por consiguiente, la energía cinética (KE) se obtiene a partir de dos

integrales

$$\text{KE} = \int_0^{r_0} dr r^2 R_{\text{in}}(r) \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) R_{\text{in}}(r) + \int_{r_0}^{\infty} dr r^2 R_{\text{out}}(r) \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) R_{\text{out}}(r). \quad (3.57)$$

Presentamos esta expresión para mostrar que KE tiene dos componentes, una de ellas corresponde a la región clásicamente prohibida ($r \geq r_0$), lo cual es interesante debido a que la integral correspondiente será negativa o cero en esta región.

La energía cinética en función del r_0 se presenta en la figura 3.2 para cada potencial de confinamiento considerado en este capítulo. Esta figura muestra características interesantes en la KE cuando el átomo de hidrógeno está sometido a diferentes confinamientos. Por ejemplo, el confinamiento impuesto por paredes impenetrables siempre incrementa KE a medida que el radio de confinamiento disminuye. De hecho, para este confinamiento, la segunda integral en la ecuación (3.57) es nula. Esta contribución energética exhibe un comportamiento distinto para potenciales de carácter penetrable, debido a que, en estos casos, a medida que r_0 disminuye, KE alcanza un valor máximo y posteriormente adquiere valores más pequeños que los correspondientes al átomo libre.

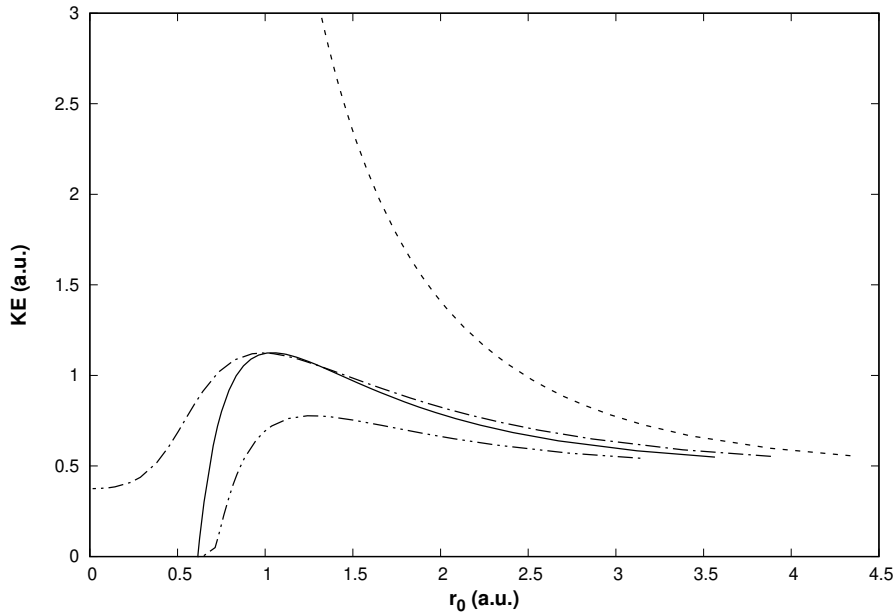


Figura 3.2: Energía cinética KE en función de r_0 , del átomo de hidrógeno confinado por paredes impenetrables (línea discontinua), un potencial parabólico (línea punto-discontinua, $\omega_0 = 0.5$ au), un potencial finito (línea sólida, $U_0 = 0.5$ au) y un dieléctrico continuo (línea punto-punto-discontinua, $\epsilon = 80.0$).

Para el potencial parabólico en el límite en el que $r_0 \rightarrow 0$, KE corresponde a la energía cinética del oscilador armónico isótropo. Para los potenciales correspondientes a un potencial finito y un dieléctrico continuo, la energía cinética es cero cuando el radio de confinamiento alcanza un valor crítico, esto ocurre precisamente debido a que el electrón deja de estar ligado al átomo por la acción del confinamiento.

La energía potencial V , al igual que la energía cinética discutida previamente, también tiene dos contribuciones,

$$V = \underbrace{-Z \int_0^{r_0} dr r R_{\text{in}}(r) R_{\text{in}}(r)}_{V_{\text{in}}(r_0)} + \underbrace{\int_{r_0}^{\infty} dr r^2 R_{\text{out}}(r) V_c(r) R_{\text{out}}(r)}_{V_{\text{out}}(r_0)}. \quad (3.58)$$

La primera integral siempre es negativa y la segunda depende del potencial de confinamiento V_c . El límite superior de esta propiedad está determinado por el valor más alto del potencial correspondiente: 0 para el dieléctrico continuo, $U_0 = 0.5$ au para el potencial finito, y $E_{n',\ell}^{\text{osc}}/2 = 0.375$ au para el potencial parabólico. Paredes impenetrables decrecen siempre la energía potencial y en consecuencia $V \rightarrow -\infty$ cuando $r_0 \rightarrow 0$. Esto se puede apreciar en detalle en la figura 3.3, donde se presenta la energía potencial para cada confinamiento considerado en este capítulo.

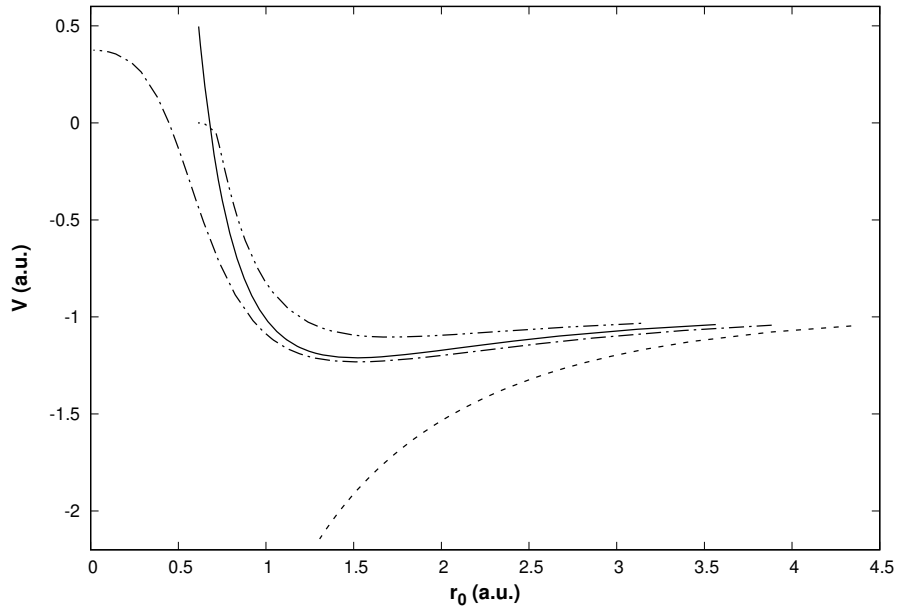


Figura 3.3: Energía potencial V en función de r_0 , del átomo de hidrógeno confinado por paredes impenetrables (línea discontinua), un potencial parabólico (línea punto-discontinua, $\omega_0 = 0.5$ au), un potencial finito (línea sólida, $U_0 = 0.5$ au) y un dieléctrico continuo (línea punto-punto-discontinua, $\epsilon = 80.0$).

A manera de resumen acerca de estos resultados, podemos decir que KE y V correspondientes al confinamiento por un pozo de altura infinita constituyen los límites superior e inferior, respectivamente, del átomo de hidrógeno sometido a la acción de diferentes potenciales de confinamiento.

Fracción de carga en la región clásicamente prohibida y densidad electrónica evaluada en el origen

En la sección anterior, la discusión se centró en el análisis de la energía total y sus contribuciones (energías cinética y potencial). En estos párrafos analizamos la densidad electrónica

del átomo de hidrógeno confinado. La penetración de la densidad electrónica en la región clásicamente prohibida puede obtenerse a través de la evaluación de la fracción de carga dentro de esta región a partir de la siguiente integral

$$Q(r_0) = \int_{r_0}^{\infty} dr r^2 R_{\text{out}}(r)^2. \quad (3.59)$$

Esta cantidad se examinó para los tres potenciales penetrables incluidos en este capítulo. Para un potencial impenetrable, esta cantidad es nula, ya que por definición este potencial no permite la penetración de la función de onda.

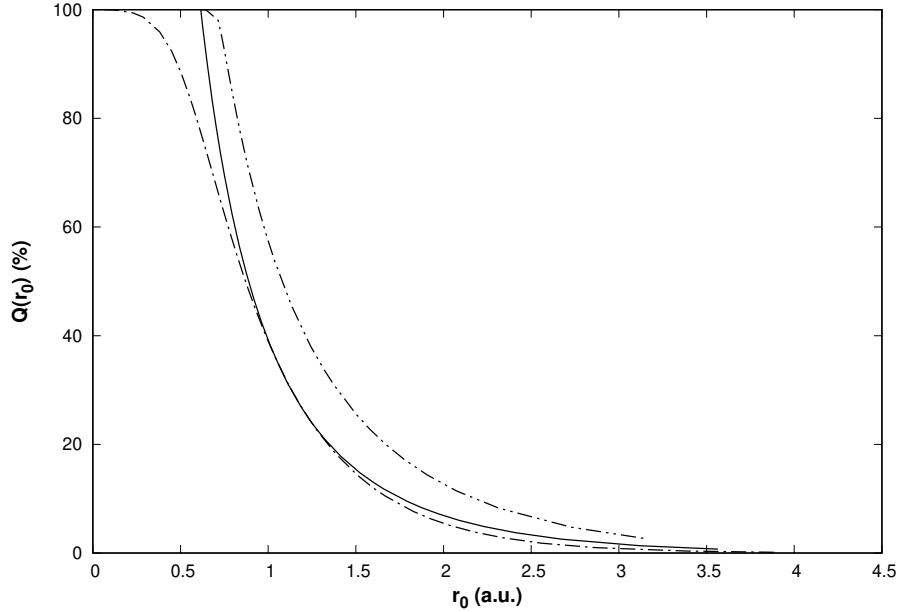


Figura 3.4: Fracción de carga en la región clásicamente prohibida del átomo de hidrógeno confinado por: un potencial parabólico (línea punto-discontinua, $\omega_0 = 0.5$ au), un potencial finito (línea sólida, $U_0 = 0.5$ au) y un dieléctrico continuo (línea punto-punto-discontinua, $\epsilon = 80.0$).

Los resultados para $Q(r_0)$ se presentan en la figura 3.4, escalados por un factor de 100 para dar como resultado el porcentaje de penetración de la función de onda. Esta gráfica permite tener una idea acerca de la suavidad⁷ exhibida por cada potencial. Sin lugar a dudas, el potencial correspondiente a un dieléctrico continuo impone paredes muy suaves, ya que un porcentaje importante de la fracción de carga se encuentra contenido dentro del potencial del confinamiento para valores de $r_0 > 1.0$ au. La fracción de carga dentro de la región clásicamente prohibida es bastante similar entre un potencial constante y un potencial parabólico para confinamientos moderados. Sin embargo, para radios de confinamiento pequeños, $Q(r_0)$ incrementa rápidamente para el potencial constante y alcanza el 100 por ciento de penetración. El potencial parabólico es más duro que el dieléctrico continuo y el potencial finito, debido a que, en este caso es necesario un radio de confinamiento muy pequeño para alcanzar un 95 por ciento o más de penetración.

⁷El término suave en este contexto, indica que el potencial de confinamiento permite una mayor penetración de la fracción de carga en la región clásicamente prohibida. El término duro corresponde al caso opuesto.

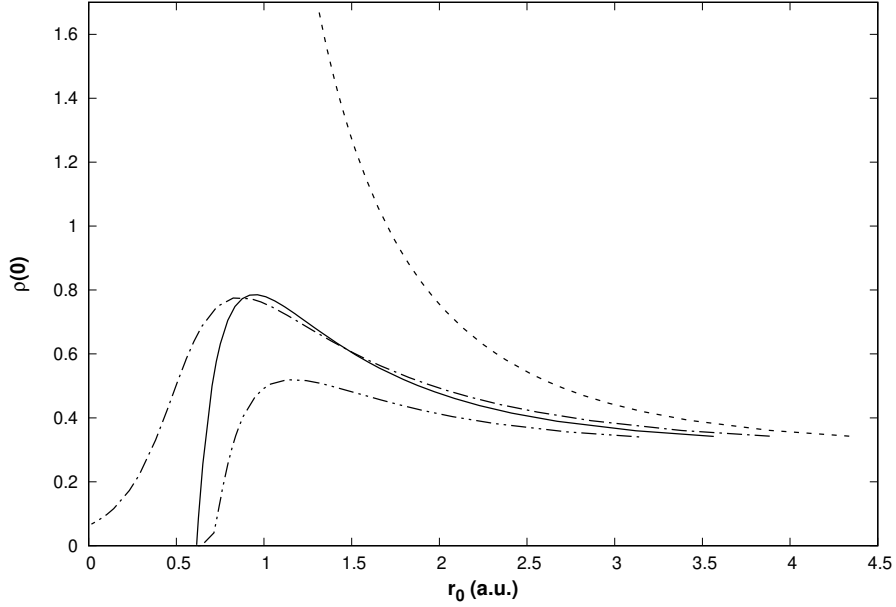


Figura 3.5: Densidad electrónica evaluada en el origen del átomo de hidrógeno confinado por paredes impenetrables (línea discontinua), un potencial parabólico (línea punto-discontinua, $\omega_0 = 0.5$ au), un potencial finito (línea sólida, $U_0 = 0.5$ au) y un dieléctrico continuo (línea punto-punto-discontinua, $\epsilon = 80.0$).

La densidad electrónica evaluada en el origen, $\rho(0)$, se muestra en la figura 3.5 para cada potencial considerado en este capítulo. De esta figura es evidente que un confinamiento impuesto por paredes impenetrables siempre incrementa esta propiedad cuando el radio de confinamiento disminuye, esta es una consecuencia de la localización o concentración de la densidad electrónica debido a que, en este caso no puede escapar de la cavidad. Sin embargo, para el resto de los potenciales, donde la densidad electrónica puede explorar la región fuera de la cavidad, a medida que r_0 disminuye, $\rho(0)$ alcanza un valor máximo y posteriormente decrece. Para los potenciales finito y dieléctrico continuo, $\rho(0)$ tiende a ser cero a medida que r_0 alcanza su valor crítico. Conectando esto con lo discutido previamente con $Q(r_0)$, es claro que cuando $Q(r_0) \rightarrow 100$ entonces $\rho(0) \rightarrow 0$, lo que significa que el electrón está deslocalizado en la región clásicamente prohibida, en ese punto, el átomo alcanza la ionización. A modo de comentario final con respecto a estos resultados, es que la densidad electrónica evaluada en el origen tiene un comportamiento muy similar a la energía cinética (confrontarse las figuras 3.5 y 3.2).

Entropía de Shannon

Con la finalidad de tener una medida cuantitativa de la deslocalización electrónica, Rodríguez-Bautista y colaboradores[33] proponen utilizar como índice de deslocalización a la entropía de Shannon[38] en espacio de configuración

$$S_\rho = - \int \rho(\mathbf{r}) \text{Ln}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (3.60)$$

Estos autores encontraron que la deslocalización de la densidad electrónica es evidente al analizar el cambio en la entropía de Shannon

$$\Delta S_\rho = S_\rho(r_0) - S_\rho^{\text{libre}}, \quad (3.61)$$

en este caso S_ρ^{libre} y $S_\rho(r_0)$ corresponden a la entropía de Shannon del átomo libre y confinado, respectivamente. Si $\Delta S_\rho < 0$ entonces la densidad electrónica está más localizada. Por el contrario, si $\Delta S_\rho > 0$ entonces la densidad electrónica está menos localizada (deslocalizada).

Para el análisis de la entropía de Shannon vamos a utilizar el promedio esférico de la densidad electrónica

$$\bar{\rho}(r) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \rho(\mathbf{r}) \sin(\theta) d\theta d\phi, \quad (3.62)$$

siendo $\rho(\mathbf{r})$ la densidad electrónica del átomo de hidrógeno que en este caso tiene la siguiente expresión

$$\rho(\mathbf{r}) = |\Psi|^2 = |Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 R(r)^2. \quad (3.63)$$

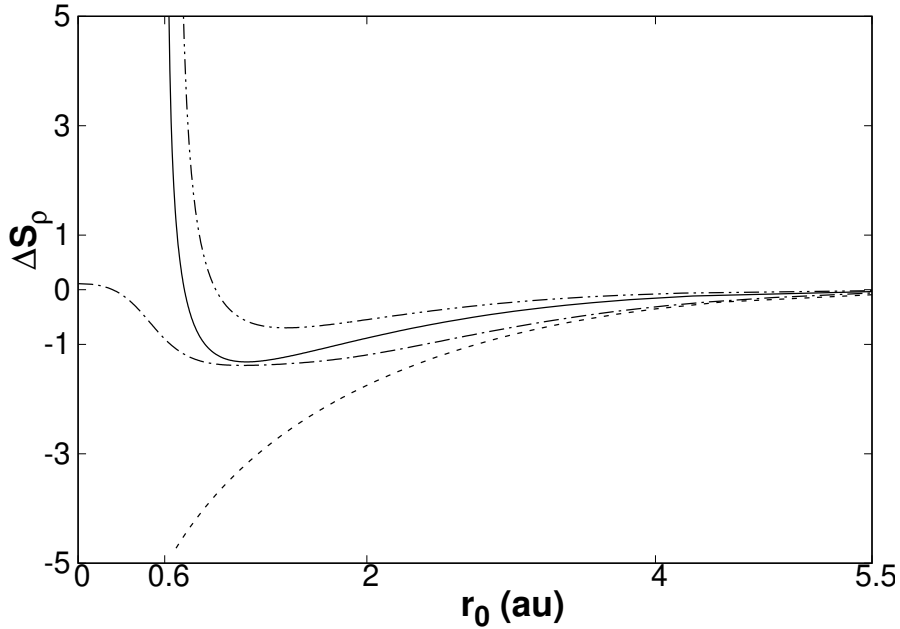


Figura 3.6: Cambio en la entropía de Shannon del átomo de hidrógeno confinado por paredes impenetrables (línea discontinua), un potencial parabólico (línea punto-discontinua, $\omega_0 = 0.5$ au), un potencial finito (línea sólida, $U_0 = 0.5$ au) y un dieléctrico continuo (línea punto-punto-discontinua, $\epsilon = 80.0$).

En la figura 3.6 se presenta ΔS_ρ en función de r_0 . Si el sistema libre se establece como referencia, entonces a medida que disminuye el tamaño de la cavidad, todos los potenciales tienden a localizar a la densidad electrónica, esto debido a que $\Delta S_\rho < 0$. Para el caso de los potenciales penetrables, a medida que r_0 disminuye, ΔS_ρ alcanza un mínimo. La posición de este mínimo y su profundidad depende del tipo de potencial de confinamiento utilizado. En el caso de paredes impenetrables el cambio en la entropía siempre decrece indicando que la densidad electrónica se encuentra cada vez más localizada a medida que disminuye el tamaño de la cavidad de confinamiento.

En correspondencia a los resultados presentados previamente, para un confinamiento conformado por un potencial finito y un dieléctrico continuo, se espera la ionización del átomo de hidrógeno una vez alcanzado cierto valor crítico en el radio de confinamiento, debido a que en estos casos ΔS_ρ incrementa de manera abrupta. De la figura 3.6 es evidente que la ionización acontece primero para el dieléctrico continuo ($r_0 = 0.644281$ au) y posteriormente para el potencial finito ($r_0 = 0.618736$ au).

El análisis del confinamiento impuesto por un potencial parabólico merece su propio espacio. En la figura 3.6, es claro que, en el límite en que $r_0 \rightarrow 0$, $\Delta S_\rho \rightarrow 0.1121$. Este resultado corresponde a la ΔS_ρ entre el oscilador armónico isótropo

$$S_\rho^{\text{osc}} = \text{Ln}(\pi) + \frac{1}{2} \left[\text{Ln} \left(\frac{\pi}{\omega_0^3} \right) + 6\omega_0 \right], \quad (3.64)$$

y el átomo de hidrógeno libre

$$S_\rho^{\text{libre}} = 3 + \text{Ln} \left(\frac{\pi}{Z^3} \right), \quad (3.65)$$

Este resultado sugiere que la función de onda del oscilador armónico isótropo está más extendida que aquella obtenida para el átomo de hidrógeno libre. Para corroborar esto, en la figura 3.7, comparamos el orbital 1s asociado al oscilador armónico y al átomo de hidrógeno libre.

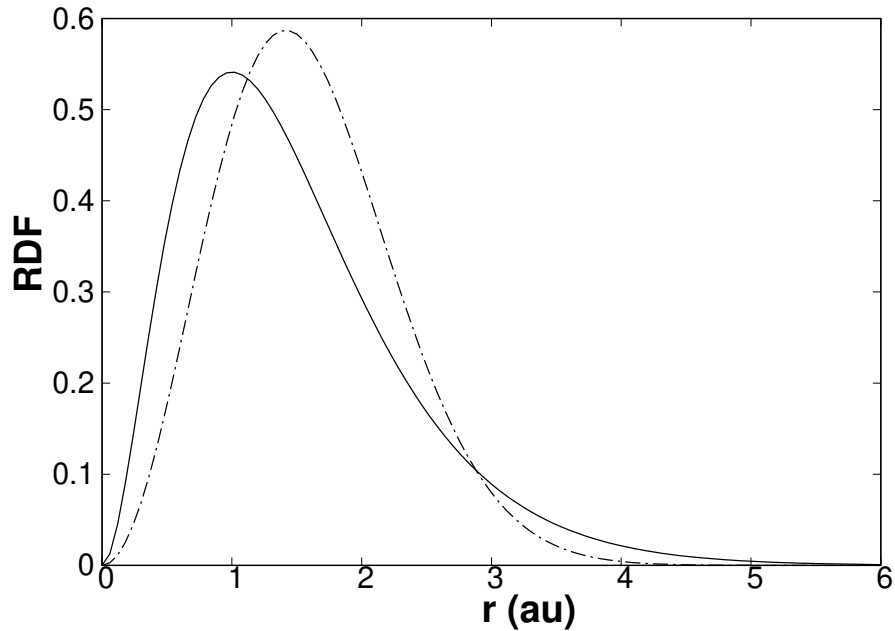


Figura 3.7: Función de distribución radial (RDF) para el estado fundamental del átomo de hidrógeno (línea sólida) y un oscilador armónico isótropo $\omega_0 = 0.5$ au (línea punto-discontinua).

En esta figura observamos que en la región asintótica, la función de distribución radial asociada al oscilador armónico isótropo se hace cero más rápido que la correspondiente al átomo de hidrógeno libre. Sin embargo, el máximo de la función de distribución radial del oscilador armónico está desplazado a valores de r más grandes que el máximo correspondiente al átomo de hidrógeno. Este es un resultado bastante significativo ya que la entropía de

Shannon en espacio de configuración brinda información acerca de la deslocalización de la densidad electrónica sobre el dominio completo y no está restringida únicamente a la región asintótica.

3.2.2. Estados excitados del átomo de hidrógeno confinado

Hasta este punto, hemos discutido los resultados concernientes al estado fundamental; sin embargo, las soluciones analíticas presentadas previamente permiten el cálculo de propiedades para estados excitados del átomo de hidrógeno confinado por: paredes impenetrables, un potencial parabólico con $\omega_0 = 0.5$ au, un potencial finito con $U_0 = 0.5$ au y un dieléctrico continuo con $\epsilon = 80.0$.

Energía total

La figura 3.8 presenta la energía total para los estados 2s y 2p en función del radio de confinamiento. Una comparación entre estos gráficos con la figura 3.1 permite apreciar diferencias y similitudes entre los estados fundamental y excitados. A partir de estas figuras, es claro que el efecto que tiene un confinamiento por paredes impenetrables en la energía total para todos los estados es el mismo; este potencial incrementa rápidamente la energía total del sistema.

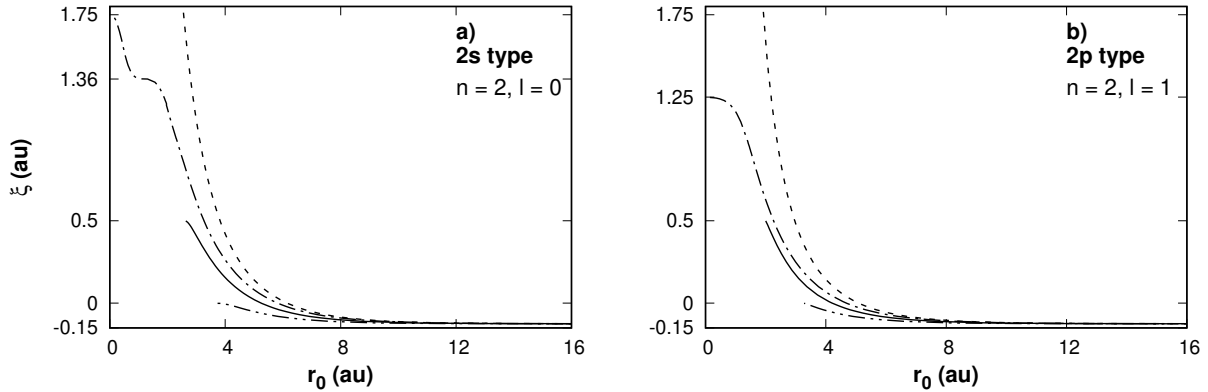


Figura 3.8: Energía total ξ en función de r_0 correspondiente a los estados **a) 2s** y **b) 2p** del átomo de hidrógeno confinado por paredes impenetrables (línea discontinua), un potencial parabólico (línea punto-discontinua, $\omega_0 = 0.5$ au), un potencial finito (línea sólida, $U_0 = 0.5$ au) y un dieléctrico continuo (línea punto-punto-discontinua, $\epsilon = 80.0$).

Los potenciales finito y dieléctrico continuo en los estados excitados, al igual que en el estado fundamental, también conducen a radios críticos (r_{crit}) en los que el electrón deja de estar ligado al átomo. Dichos radios críticos resultan ser más grandes que los correspondientes al estado fundamental. La tabla 3.3 reporta los radios críticos de algunos estados excitados para estos dos potenciales de confinamiento. En esta tabla se observa una tendencia muy interesante:

$$r_{\text{crit}}^{1s} < r_{\text{crit}}^{2p} < r_{\text{crit}}^{2s} < r_{\text{crit}}^{3d} < r_{\text{crit}}^{3p} < r_{\text{crit}}^{3s} < r_{\text{crit}}^{4d} < r_{\text{crit}}^{4p} < r_{\text{crit}}^{4s}.$$

Estados	r_{crit} (au)			
	$U_0 = 0.0$ au	$U_0 = 0.5$ au	$\epsilon = 10.5$	$\epsilon = 80$
1s	0.72341	0.618786	0.591561	0.644281
2s	3.81161	2.61747	3.86407	3.60203
2p	3.29684	1.99862	3.06671	3.27726
3s	9.36753	5.14926	8.86309	9.10858
3p	8.85636	4.46699	8.30236	8.80863
3d	7.19792	3.3269	6.99143	7.18024
4s	17.3924	7.89136	15.7240	17.1469
4p	16.8779	7.17678	16.4172	16.8033
4d	15.3037	6.06225	14.7441	15.2739

Tabla 3.3: Radios críticos r_{crit} donde el átomo de hidrógeno se encuentra ionizado por la acción de dos potenciales de confinamiento distintos: paredes finitas (U_0) y un dieléctrico continuo (ϵ).

Este comportamiento es una consecuencia de la extensión espacial para cada estado; entre más extendido sea, mayor será el radio crítico.

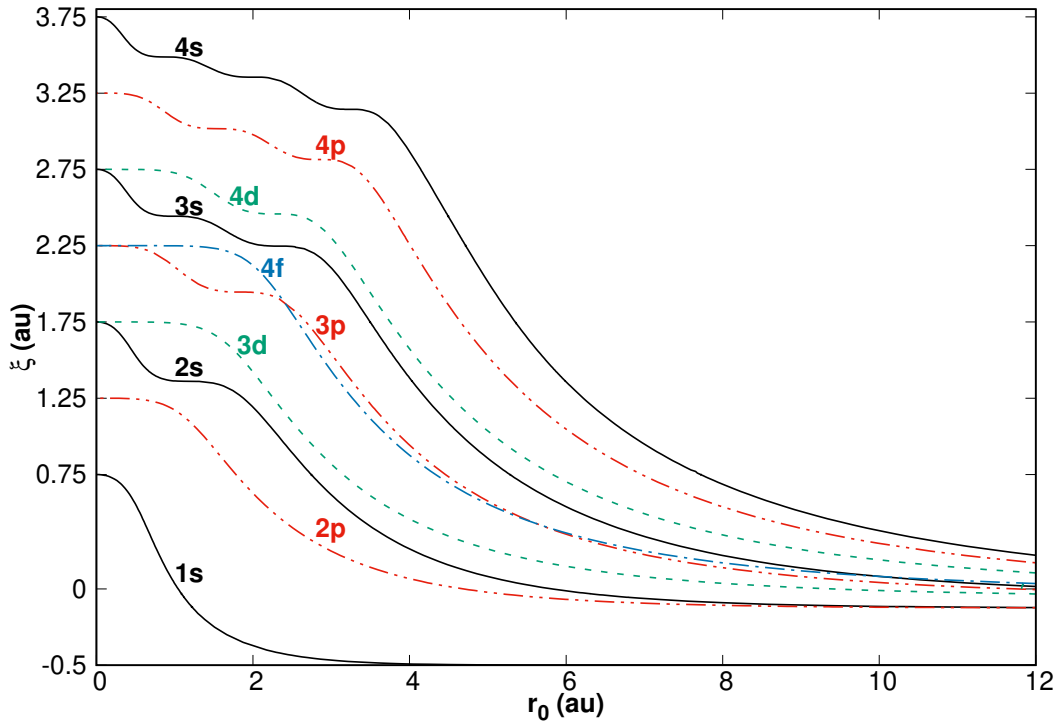


Figura 3.9: Energía total ξ en función de r_0 para estados tipo s (línea sólida), p (línea punto-punto-discontinua), d (línea discontinua) y f (línea punto-discontinua) del átomo de hidrógeno confinado por un potencial parabólico $\omega_0 = 0.5$ au.

El potencial parabólico merece un análisis más profundo debido a que la energía total asociada a este potencial de confinamiento exhibe un comportamiento drásticamente distinto al resto de los potenciales. Una de las principales diferencias acontece en el límite cuando $r_0 \rightarrow 0$, donde ξ alcanza el valor de la energía correspondiente a un oscilador armónico

isótropo. En consecuencia, el átomo de hidrógeno no se ioniza por la acción de este potencial y además la energía electrónica total no crece indefinidamente. El segundo resultado interesante relacionado a este potencial de confinamiento, es evidente en la energía del estado 2s, esta propiedad muestra una meseta antes de alcanzar el valor correspondiente al oscilador armónico isótropo cuando $r_0 \rightarrow 0$. La presencia de esta meseta es algo inusual y por esa razón la gráfica en la figura 3.9 muestra la energía total en función de r_0 de todos los estados comprendidos entre $n = 1$ hasta $n = 4$. De esta figura es claro que obtendremos tantas mesetas como el número de nodos en la función de onda.

Oscilaciones observadas en la energía cinética y potencial en función de r_0 son la principal causa de estas mesetas, cada meseta está localizada en la misma posición que un mínimo de KE y un máximo de V, esto se puede apreciar detalladamente en la figura 3.10. Los máximos y mínimos en las energías cinética y potencial resultan ser una consecuencia del comportamiento de la densidad electrónica cuando el átomo de hidrógeno está sometido a la acción de confinamiento impuesto por el potencial parabólico.

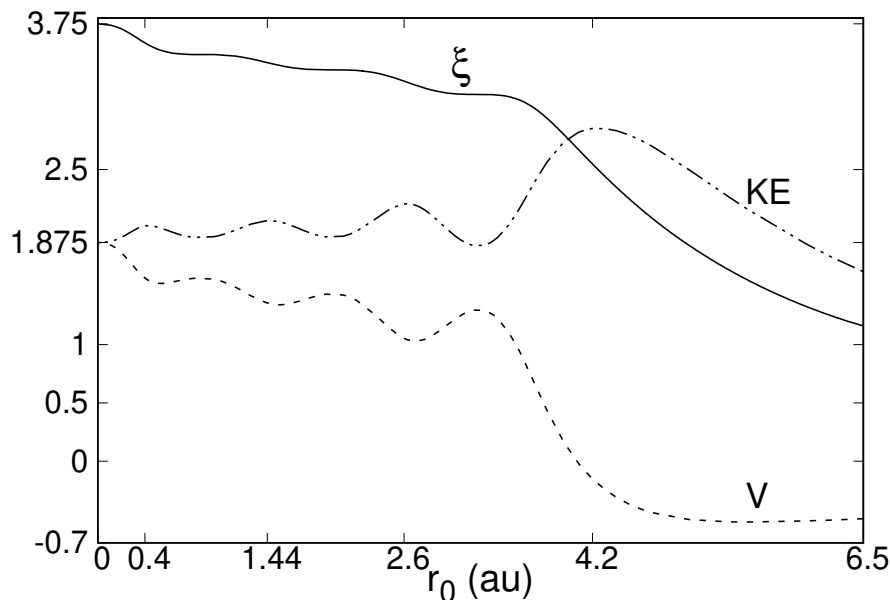


Figura 3.10: Energías total ξ (línea sólida), cinética KE (línea punto-punto-discontinua) y potencial V (línea discontinua) de estado tipo 4s correspondiente al átomo de hidrógeno confinado por un potencial parabólico, $\omega_0 = 0.5$ au.

Entropía de Shannon

El cambio en la entropía de Shannon para estados excitados exhibe características interesantes que por supuesto no están presentes en el átomo de hidrógeno libre. Por ejemplo, el ΔS_ρ asociado a los estados 2s y 2p se presenta en la figura 3.11. De esta figura encontramos que el comportamiento de ΔS_ρ (con excepción del potencial parabólico) es casi el mismo que aquél obtenido para el estado fundamental.

Como se ha mencionado previamente, el estado 2s está más extendido que el 2p, en consecuencia para un confinamiento por paredes finitas y un dieléctrico continuo, la ionización sucede primero para el estado 2s que para el estado 2p. Una vez alcanzado el radio crítico

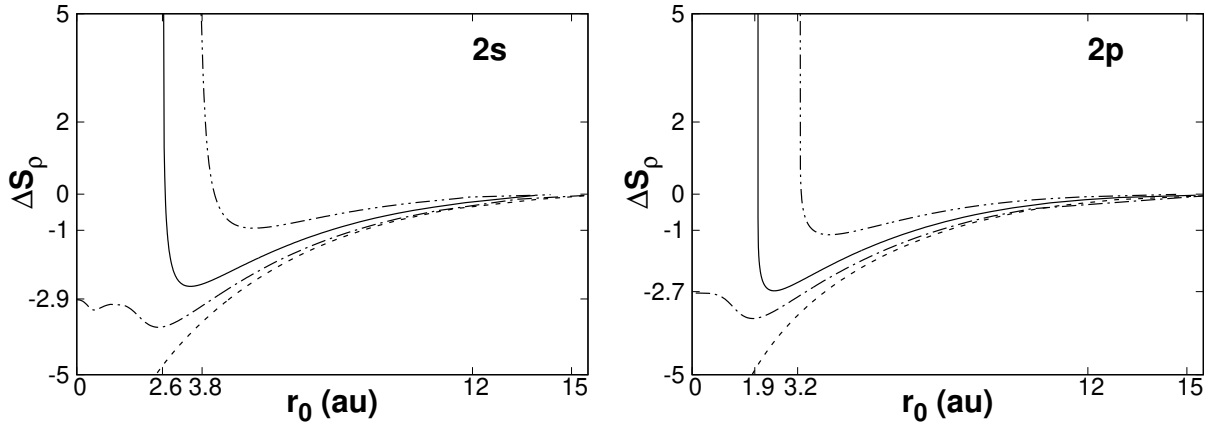


Figura 3.11: Cambio en la entropía de Shannon correspondiente a los estados 2s y 2p del átomo de hidrógeno confinado por paredes impenetrables (línea discontinua), potencial finito (línea línea sólida, $U_0 = 0.5$ au), un dieléctrico continuo (línea línea punto-punto discontinua, $\epsilon = 80$ au) y un potencial parabólico ($\omega_0 = 0.5$ au).

en el cual ocurre esta ionización, ΔS_ρ incrementa de manera abrupta. Como era de esperar, paredes impenetrables siempre localizan a la densidad electrónica debido a que $\Delta S_\rho < 0$. El único caso en el que ΔS_ρ presenta un comportamiento distinto al estado fundamental acontece para el confinamiento por un potencial parabólico. ΔS_ρ del estado 2s presenta 2 mínimos en valores r_0 cercanos a cero.

Esto parece indicar que ΔS_ρ tendrá un número de mínimos correspondiente al número de nodos de la función de onda más uno. Esta premisa es corroborada en la figura 3,12 donde se grafica ΔS_ρ en función de r_0 correspondiente al estado 4s del átomo de hidrógeno confinado por un potencial parabólico ($\omega_0 = 0.5$ au). Un análisis más detallado de las figuras 3.10 y 3.12 pone de manifiesto que los mínimos en ΔS_ρ acontecen justo cuando la energía cinética alcanza un máximo.

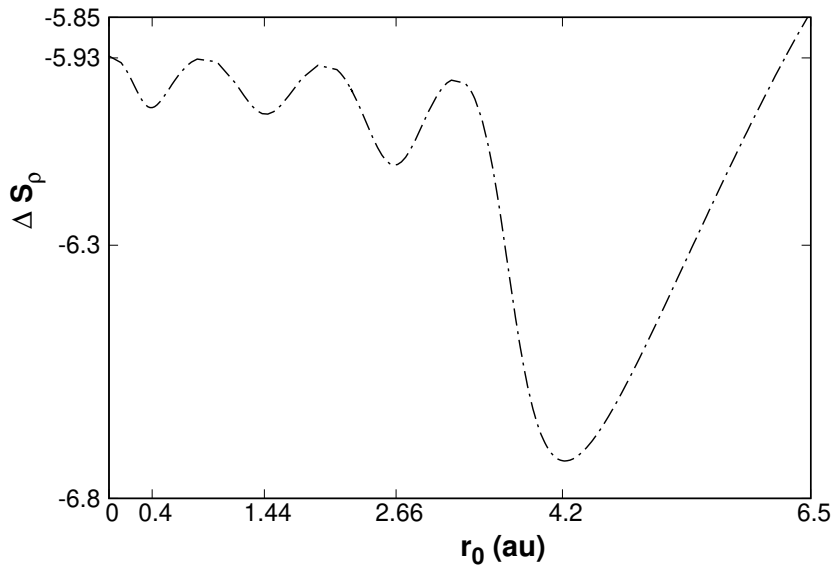


Figura 3.12: Cambio en la entropía de Shannon del estado 4s del átomo de hidrógeno confinado por un potencial parabólico, $\omega_0 = 0.5$ au.

3.3. El método de Ritz: una aproximación variacional de la función de onda

Esta sección tiene por objeto llevar a cabo una comparación entre los resultados obtenidos al aproximar la función de onda del átomo de hidrógeno confinado y los resultados que arrojan las soluciones analíticas presentadas previamente en este capítulo. Para este propósito partimos del método de Ritz (método que está basado en el principio variacional)

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (3.66)$$

donde $E_0 = E[\Psi]$ es la energía exacta del estado fundamental, \hat{H} es el operador Hamiltoniano y Ψ es la correspondiente función de onda electrónica exacta. La igualdad en la ecuación (3.66) se alcanza cuando $\psi = \Psi$. En el método de Ritz, ψ se propone como una combinación lineal de un número finito k de funciones de base espaciales (funciones que en principio si conocemos)

$$\psi = \sum_{\nu=1}^k c_{\nu} g_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (3.67)$$

Al sustituir esta propuesta en la ecuación (3.66), los coeficientes $\{c_{\nu}\}$ que minimizan la energía total deben satisfacer la siguiente ecuación algebraica

$$\text{HC} = \text{SCE}, \quad (3.68)$$

en este caso

$$(\text{S})_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} g_{\mu}^*(\mathbf{r}) g_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (3.69)$$

y

$$(\text{H})_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} g_{\mu}^*(\mathbf{r}) \hat{H} g_{\nu}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} g_{\mu}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V} \right] g_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (3.70)$$

A partir de esta definición, resulta conveniente definir los elementos de matriz correspondientes a la energía cinética

$$T_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} g_{\mu}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) g_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (3.71)$$

y a la energía potencial

$$V_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} g_{\mu}^*(\mathbf{r}) \hat{V} g_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (3.72)$$

donde \hat{V} es el operador de energía potencial definido previamente en la ecuación (3.2). Debido a que los potenciales de confinamiento presentan una simetría esférica, cada función de base $g_{\nu}(\mathbf{r})$ se escribe como un producto

$$g_{\nu}(\mathbf{r}) = Y_{\ell_{\nu}}^{m_{\nu}}(\theta, \phi) R_{\nu}(r). \quad (3.73)$$

Proponemos que la contribución debida a la parte radial $R_{\nu}(r)$ quede en términos de un orbital tipo Gaussiano, GTO. Nuestra intención es estudiar el desempeño que tienen los GTOs en describir el átomo de hidrógeno confinado por todos los potenciales considerados en este capítulo. En el apéndice A se brinda un análisis detallado acerca de la obtención de todos y cada uno de los elementos de matriz.

3.3.1. Resultados: GTOs vs solución analítica

Los elementos de matriz discutidos en el apéndice A se programaron en el código MEXICA-C[13]. Con la finalidad de verificar la implementación apropiada de los elementos de matriz, en la tabla 3.4 se reporta la energía total del estado fundamental del átomo de hidrógeno libre en función del número (k) de GTOs utilizados en la expansión de ψ . La segunda columna en esta tabla corresponde a los resultados reportados por Huzinaga[18], y la tercera columna corresponde a los resultados de nuestra implementación. Vemos que nuestra predicción está en buen acuerdo con resultados reportados en la literatura.

k	Huzinaga[18]	MEXICA-C
2	-0.485813	-0.48581272
3	-0.496979	-0.49697925
4	-0.499277	-0.49927840
5	-0.499809	-0.49980981
6	-0.499940	-0.49994555
7	-0.499976	-0.49998327
8	-0.499991	-0.49999453
9	-0.499997	-0.49999810
10	-0.499999	-0.49999929
Exacto: -0.50000000		

Tabla 3.4: Energía del estado fundamental (en unidades atómicas) del átomo de hidrógeno libre en función del número k de GTOs utilizados en el método de Ritz.

La tabla 3.5 muestra la energía del estado 1s del átomo de hidrógeno confinado por un dieléctrico continuo, potencial finito, un potencial parabólico y paredes impenetrables. Para todos los confinamientos se presentan dos casos: $r_0 = 1.0$ y 4.0 au. De estos resultados, hay uno que llama bastante la atención, los GTOs con una función de corte describen apropiadamente el estado 1s del átomo de hidrógeno cuando se encuentra confinado por paredes impenetrables. La inclusión de la función de corte juega un papel crucial en el desempeño de esta aproximación.

Para el resto de los potenciales abordados en este capítulo, los GTOs muestran un desempeño pobre, en particular para el potencial parabólico. Esto resulta contra intuitivo debido a que los GTOs contienen información del comportamiento asintótico correcto para describir de manera adecuada los efectos debidos al confinamiento por el potencial parabólico; sin embargo, es evidente que para este potencial el método de Ritz requiere un número considerable funciones de base para alcanzar una mejor predicción.

El desempeño de los GTOs para estimar la energía cuando se tiene un confinamiento por un dieléctrico continuo y un potencial finito es razonable, aunque con 10 GTOs sólo es posible alcanzar hasta 4 cifras significativas con respecto al valor exacto. De la misma tabla, es claro que el papel de la función de corte pierde relevancia cuando $r_0 = 4.0$ au, en este caso es evidente que sólo es posible alcanzar hasta cinco cifras significativas con 10 GTOs.

E au				
k	$\epsilon = 80$	$U_0 = 0,0$ au	$\omega = 1,0$ au	Impenetrable
$r_0 = 1.0$ au				
2	-0.111703	-0.107368	0.298441	2.373992
3	-0.122230	-0.117530	0.268678	2.373991
4	-0.128001	-0.123988	0.266892	2.373991
5	-0.128440	-0.124464	0.266653	2.373991
6	-0.128632	-0.124736	0.266568	2.373991
7	-0.129029	-0.124765	0.266462	2.373991
8	-0.129041	-0.124875	0.266239	2.373991
9	-0.129092	-0.124885	0.266338	2.373991
10	-0.129093	-0.124918	0.266343	2.373991
Exacto	-0.129274	-0.125000	0.265165	2.373991
$r_0 = 4.0$ au				
2	-0.485813	-0.485124	-0.476466	-0.476126
3	-0.495386	-0.495370	-0.482939	-0.481826
4	-0.497173	-0.497152	-0.483664	-0.483007
5	-0.497518	-0.497496	-0.485653	-0.483215
6	-0.497631	-0.497611	-0.485749	-0.483230
7	-0.497678	-0.497648	-0.485903	-0.483230
8	-0.497687	-0.497664	-0.486366	-0.483167
9	-0.497689	-0.497666	-0.486595	-0.483243
10	-0.497690	-0.497667	-0.486960	-0.483258
Exacto	-0.497697	-0.497675	-0.488358	-0.483265

Tabla 3.5: Energía total E (en unidades atómicas) del átomo de hidrógeno confinado por un dieléctrico continuo ($\epsilon = 80.0$) un potencial finito ($U_0 = 0.0$) un potencial parabólico ($\omega_0 = 1.0$) y paredes impenetrables. En este caso, E está en función de r_0 y k .

3.4. Conclusiones

En este capítulo hemos sistematizado una aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno confinado por diferentes potenciales. En la región dentro de la cavidad, el potencial coulombico permanece invariable, así como la solución en esta región. Fuera de la cavidad, donde está presente el potencial de confinamiento se tienen soluciones distintas; sin embargo, todas ellas se pueden obtener a partir de la ecuación de Kummer. Al resolver la ecuación de Kummer para cada caso encontramos el comportamiento asintótico de la función de onda del átomo de hidrógeno. Naturalmente, las propiedades electrónicas de este átomo exhiben un comportamiento distinto que depende del confinamiento impuesto. Mientras que un dieléctrico continuo y un potencial finito conducen a la ionización del átomo a medida que se alcanza un radio crítico en la cavidad de confinamiento, los potenciales parabólico e infinito no presentan esta situación.

Lo anterior es corroborado con el cambio en la entropía de Shannon, donde, al alcanzar la ionización del átomo, esta propiedad alcanza valores mayores que cero indicando una deslocalización de la densidad electrónica, tanto para el estado fundamental, así como los estados

excitados abordados en este estudio. El análisis de la energía total de los estados fundamental y excitados cuando se tiene un confinamiento por un potencial parabólico muestra un comportamiento bastante interesante. En este caso, la función de onda radial satisface dos condiciones límite: la primera cuando $r_0 \rightarrow \infty$, se recupera el comportamiento del átomo libre y la segunda cuando $r_0 \rightarrow 0$, se recupera el oscilador armónico isótropo.

Todos los resultados presentados en este capítulo están publicados y se pueden consultar en los siguientes trabajos:

- M.-A. Martínez-Sánchez, N. Aquino, R. Vargas and J. Garza, *Exact solution for the hydrogen atom confined by a dielectric continuum and the correct basis set to study many-electron atoms under similar confinements*, Chemical Physics Letters, 690 (2017), pp. 14 - 19.
- M.-A. Martínez-Sánchez, R. Vargas and J. Garza, *Shannon Entropy for the Hydrogen Atom Confined by Four Different Potentials*, Quantum Reports, 1 (2019), pp. 208 - 218.
- M.-A. Martínez-Sánchez, R. Vargas and J. Garza, *Asymptotic Behavior: An Overview, Chapter 3: Asymptotic behavior for the hydrogen atom confined by different potentials* Nova Science, New York, 2020.

Capítulo 4

Átomos multielectrónicos confinados

*Hay una fuerza motriz más poderosa
que el vapor, la electricidad y la
energía atómica: la voluntad*

Albert Einstein

Para el estudio de sistemas atómicos multielectrónicos confinados por paredes penetrables e impenetrables, en este capítulo se presentan detalladamente las modificaciones que acontecen en cada uno de los elementos de la matriz de Fock, $F_{\mu\nu}$, como consecuencia de la introducción de las restricciones espaciales que conforman el confinamiento.

4.1. Modificación de los elementos de matriz, la inclusión de las restricciones espaciales

De acuerdo con el modelo de confinamiento, en el cual, el átomo se encuentra inmerso en el centro de una cavidad esférica de radio r_0 , el operador monoeléctrico efectivo queda de la siguiente forma

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1) = \begin{cases} -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1) + \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \mathcal{V}(\mathbf{r}_1) & r_1 < r_0 \\ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + V_c(\mathbf{r}_1) & r_1 \geq r_0 \end{cases}, \quad (4.1)$$

dentro de la cavidad ($r_1 < r_0$) no se presentan cambios significativos en el operador $\hat{f}(\mathbf{r}_1)$; el potencial $\mathcal{V}(\mathbf{r}_1)$ está definido como

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}_1) = \begin{cases} -\sum_{b=1}^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_b^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \hat{\mathcal{P}}_{12} \psi_b(\mathbf{r}_2) & \text{Hartree-Fock} \\ v_{xc}(\mathbf{r}_1) & \text{Kohn-Sham} \end{cases}. \quad (4.2)$$

Fuera de la cavidad ($r_1 \geq r_0$) el operador de energía cinética permanece invariante, sin embargo, las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón han sido reemplazadas por el

potencial $V_c(\mathbf{r})$ denominado potencial de confinamiento. Los potenciales de confinamiento abordados en este capítulo son los siguientes:

$$V_c(\mathbf{r}) = \begin{cases} \infty & \text{Pozo de altura infinita (Pared impenetrable)} \\ U_0 = \text{cte} & \text{Pozo de altura finita (Pared penetrable)} \end{cases} \quad (4.3)$$

siendo U_0 una constante.

La redefinición del operador de Fock de acuerdo con la ecuación (4.1) tiene como consecuencia una modificación en los elementos de matriz. Con la inclusión de las restricciones espaciales, cada elemento de la matriz de Fock debe satisfacer la siguiente relación

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^{(\text{in})} + F_{\mu\nu}^{(\text{out})} \quad (4.4)$$

donde $F_{\mu\nu}^{(\text{in})}$ denota al elemento de la matriz de Fock en la región dentro de la cavidad ($r < r_0$)

$$F_{\mu\nu}^{(\text{in})} = \begin{cases} T_{\mu\nu}^{(\text{in})} + V_{\mu\nu} + \sum_{\sigma=1}^k \sum_{\lambda=1}^k P_{\sigma\lambda} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right] & \text{Hartree-Fock} \\ T_{\mu\nu}^{(\text{in})} + V_{\mu\nu} + \sum_{\sigma=1}^k \sum_{\lambda=1}^k P_{\sigma\lambda} (\mu\nu|\lambda\sigma) + V_{\mu\nu}^{(\text{KS})} & \text{Kohn-Sham} \end{cases}, \quad (4.5)$$

y $F_{\mu\nu}^{(\text{out})}$ denota al elemento de la matriz de Fock en la región fuera de la cavidad ($r \geq r_0$)

$$F_{\mu\nu}^{(\text{out})} = T_{\mu\nu}^{(\text{out})} + V_{\mu\nu}^{(\text{conf})}, \quad (4.6)$$

siendo $V_{\mu\nu}^{(\text{conf})}$ el elemento correspondiente al potencial de confinamiento

$$V_{\mu\nu}^{(\text{conf})} = \int d\mathbf{r} g_{\mu}^*(\mathbf{r}) V_c(\mathbf{r}) g_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (4.7)$$

Debido a la simetría esférica, en todos los potenciales y en la cavidad de confinamiento, resulta conveniente trabajar con coordenadas esféricas. En este sistema de coordenadas el operador laplaciano ∇^2 , adopta la siguiente forma[27]

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{1}{r^2} \hat{L}^2, \quad (4.8)$$

siendo \hat{L}^2 el operador del cuadrado del módulo del momento angular. En el caso del operador bielectrónico se utilizará la expansión en armónicos esféricos[27]

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell}^{m*}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell}^m(\theta_2, \phi_2), \quad (4.9)$$

Así mismo, se define a cada función de base como un producto de dos contribuciones

$$g_{\mu}(\mathbf{r}) = R_{\mu}(r) Y_{\ell_{\mu}}^{m_{\mu}}(\theta, \phi), \quad (4.10)$$

$R_{\mu}(r)$ representa la contribución debida a la parte radial y el armónico esférico representa la contribución correspondiente a la parte angular. Esta forma de definir a cada una de las funciones de base permite trabajar con integrales que dependen únicamente de la coordenada radial. Para mostrar esto de manera explícita, vamos a comenzar con el elemento de la matriz de Fock en la región dentro de la cavidad.

4.1.1. Elementos dentro de la cavidad de confinamiento

En esta región, de acuerdo con la ecuación (4.5) la primera integral corresponde a la integral de energía cinética. En este caso, al sustituir las ecuaciones (4.8) y (4.10) en (2.43), la integral de energía cinética adquiere la siguiente forma

$$\begin{aligned}
T_{\mu\nu}^{(\text{in})} &= -\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell_\mu}^{m_\mu*}(\theta, \phi) Y_{\ell_\nu}^{m_\nu}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi \\
&\quad \times \int_0^{r_0} r^2 R_\mu(r) \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{\ell_\nu(\ell_\nu + 1)}{r^2} \right] R_\nu(r) dr \\
&= -\frac{1}{2} \delta_{\ell_\mu \ell_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \int_0^{r_0} r^2 R_\mu(r) \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{\ell_\nu(\ell_\nu + 1)}{r^2} \right] R_\nu(r) dr. \tag{4.11}
\end{aligned}$$

Para obtener esta última relación se utilizó el hecho de que los armónicos esféricos son funciones propias del operador \hat{L}^2 , de modo que $\hat{L}^2 Y_{\ell_\nu}^{m_\nu}(\theta, \phi) = \ell_\nu(\ell_\nu + 1) Y_{\ell_\nu}^{m_\nu}(\theta, \phi)$. Así mismo, las funciones delta de Kronecker surgen como consecuencia de la ortonormalidad de los armónicos esféricos.

Análogamente, la sustitución de (4.10) en (2.44) y (2.72) conduce a las siguientes definiciones para las integrales de energía de interacción núcleo-electrón y de intercambio y correlación respectivamente

$$V_{\mu\nu} = -\delta_{\ell_\mu \ell_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} Z \int_0^{r_0} r R_\mu(r) R_\nu(r) dr, \tag{4.12}$$

$$V_{\mu\nu}^{(\text{KS})} = \delta_{\ell_\mu \ell_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \int_0^{r_0} r^2 R_\mu(r) v_{xc}(r) R_\nu(r) dr. \tag{4.13}$$

Por último, sustituyendo las ecuaciones (4.9) y (4.10) en (2.46) se obtiene

$$\begin{aligned}
(\mu\nu|\lambda\sigma) &= \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_\ell^{m*}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell_\mu}^{m_\mu*}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell_\nu}^{m_\nu}(\theta_1, \phi_1) \sin(\theta_1) d\theta_1 d\phi_1 \\
&\quad \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_\ell^m(\theta_2, \phi_2) Y_{\ell_\lambda}^{m_\lambda*}(\theta_2, \phi_2) Y_{\ell_\sigma}^{m_\sigma}(\theta_2, \phi_2) \sin(\theta_2) d\theta_2 d\phi_2 \\
&\quad \times \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} r_1^2 r_2^2 R_\mu^*(r_1) R_\nu(r_1) \frac{r_1^{\ell_{<}}}{r_1^{\ell_{>}}} R_\lambda^*(r_2) R_\sigma(r_2) dr_1 dr_2 \tag{4.14}
\end{aligned}$$

Las integrales que involucran tres armónicos esféricos se obtienen a partir de los coeficientes de Clebsch-Gordan[35]. La imposición de las restricciones espaciales tiene un impacto importante en la contribución bielectrónica, la interacción que experimenta un electrón dentro y fuera de la cavidad es distinta, sin embargo, como ya se ha mencionado al principio de este capítulo, la interacción del electrón con el entorno (la región fuera de la cavidad) está siendo modelada por el potencial de confinamiento, por lo tanto, tomando como referencia la propuesta de Gorecki y Byers Brown[16], se impone que la contribución bielectrónica en esta región sea nula. Con esta restricción, definimos la parte radial de la integral de cuatro índices como sigue

$$\mathcal{R}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(\ell)} = \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} r_1^2 R_\mu^*(r_1) R_\nu(r_1) \frac{r_1^{\ell_{<}}}{r_1^{\ell_{>}}} r_2^2 R_\lambda^*(r_2) R_\sigma(r_2) dr_1 dr_2. \tag{4.15}$$

4.1.2. Elementos fuera de la cavidad de confinamiento

Ahora bien, en la región fuera de la cavidad, el elemento de la matriz de Fock, $F_{\mu\nu}^{(\text{out})}$, contiene la integral de energía cinética

$$T_{\mu\nu}^{(\text{out})} = -\frac{1}{2}\delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \int_{r_0}^{\infty} r^2 R_\mu(r) \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{\ell_\nu(\ell_\nu + 1)}{r^2} \right] R_\nu(r) dr, \quad (4.16)$$

y la integral debida al potencial de confinamiento

$$V_{\mu\nu}^{(\text{conf})} = \delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \int_{r_0}^{\infty} r^2 R_\mu(r) V_c(r) R_\nu(r) dr. \quad (4.17)$$

Cuando el confinamiento es impuesto por paredes impenetrables $V_{\mu\nu}^{(\text{conf})} = 0$, para un confinamiento por paredes penetrables:

$$V_{\mu\nu}^{(\text{fnt})} = \delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} U_0 \int_{r_0}^{\infty} r^2 R_\mu(r) R_\nu(r) dr. \quad (4.18)$$

Por último, sólo queda el elemento que conforma a la matriz de traslape

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) g_\nu(\mathbf{r}_1) = \delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \int_0^\infty r^2 R_\mu(r) R_\nu(r) dr. \quad (4.19)$$

Llegando a este punto, solamente resta definir de manera explícita las funciones de base $R_\mu(r)$ apropiadas para cada tipo de confinamiento.

4.2. Funciones de base apropiadas para cada tipo de confinamiento

4.2.1. Átomo libre

Comenzamos esta sección con los elementos de matriz correspondientes al átomo libre. De acuerdo con el modelo de confinamiento, el átomo libre constituye un caso límite en el que el tamaño de la cavidad r_0 tiende a infinito ($r_0 \rightarrow \infty$). Las funciones de base a utilizar por excelencia son orbitales tipo Slater (STO por sus siglas en inglés: *Slater Type Orbital*)

$$R_\mu^{\text{STO}}(r) = N_\mu r^{n_\mu-1} e^{-\zeta_\mu r}, \quad (4.20)$$

en este caso, n_μ es un número entero positivo, ζ_μ es un parámetro variacional y N_μ es la constante de normalización

$$N_\mu = \left[\frac{(2\zeta_\mu)^{2n_\mu+1}}{(2n_\mu)!} \right]^{1/2}. \quad (4.21)$$

La sustitución de (4.20) en las ecuaciones (4.11), (4.12), (4.15) y (4.19) con las debidas manipulaciones algebraicas conduce a las siguientes definiciones para cada uno de los elementos de matriz:

- Energía cinética

$$T_{\mu\nu} = -\delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu (n_\mu + n_\nu - 2)!}{2(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{n_\mu + n_\nu - 1}} \left[n_\nu (n_\nu - 1) - \ell_\nu (\ell_\nu + 1) \right. \\ \left. - \frac{2n_\nu (n_\mu + n_\nu - 1)\zeta_\nu}{\zeta_\mu + \zeta_\nu} + \frac{(n_\mu + n_\nu)(n_\mu + n_\nu - 1)\zeta_\nu^2}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^2} \right], \quad (4.22)$$

- Energía de interacción núcleo-electrón

$$V_{\mu\nu} = -\delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu Z (n_\mu + n_\nu - 1)!}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{n_\mu + n_\nu}}, \quad (4.23)$$

- Traslapo

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu (n_\mu + n_\nu)!}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{n_\mu + n_\nu + 1}}, \quad (4.24)$$

- Integral de cuatro índices

$$\mathcal{R}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(\ell)} = \frac{N_\mu N_\nu N_\lambda N_\sigma}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{n_\mu + n_\nu}} \left\{ \frac{(n_\mu + n_\nu + \ell)!}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{\ell+1}} \right. \\ \times \left[\frac{(n_\lambda + n_\sigma - \ell - 1)!}{(\zeta_\lambda + \zeta_\sigma)^{n_\lambda + n_\sigma - \ell}} - \sum_{\kappa=0}^{n_\mu + n_\nu + \ell} \frac{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^\kappa (n_\lambda + n_\sigma + \kappa - \ell - 1)!}{\kappa! (\zeta_\mu + \zeta_\nu + \zeta_\lambda + \zeta_\sigma)^{n_\lambda + n_\sigma + \kappa - \ell}} \right] \\ \left. + (n_\mu + n_\nu - \ell - 1)! \sum_{\kappa=0}^{n_\mu + n_\nu - \ell - 1} \frac{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{\kappa + \ell} (n_\lambda + n_\sigma + \ell + \kappa)!}{\kappa! (\zeta_\mu + \zeta_\nu + \zeta_\lambda + \zeta_\sigma)^{n_\lambda + n_\sigma + \ell + \kappa + 1}} \right\} \quad (4.25)$$

Importante: esta última relación se obtiene a partir de las siguientes definiciones

- Función gamma incompleta inferior

$$\gamma(n, x) = \int_0^x y^{n-1} e^{-y} dy = (n-1)! \left[1 - e^{-x} \sum_{\kappa=0}^{n-1} \frac{x^\kappa}{\kappa!} \right], \quad (4.26)$$

- Función gamma incompleta superior

$$\Gamma(n, x) = \int_x^\infty y^{n-1} e^{-y} dy = (n-1)! e^{-x} \sum_{\kappa=0}^{n-1} \frac{x^\kappa}{\kappa!}. \quad (4.27)$$

En ambos casos, la segunda igualdad se cumple únicamente cuando n es un número entero positivo[1].

4.2.2. Confinamiento por un pozo de altura infinita

Para un átomo confinado en el centro de una cavidad esférica, donde el potencial fuera de esta cavidad es un pozo de potencial infinito (paredes impenetrables, $V_c = \infty$), las funciones de base a utilizar son STOs con la inclusión de un factor denominado función de corte, $\mathcal{F}(r)$.

Dicha función de corte[25] garantiza que la función de onda sea cero cuando $r = r_0$, de modo que:

$$R_\mu(r) = R_\mu^{\text{STO}}(r)\mathcal{F}(r) = N_\mu r^{n_\mu-1} e^{-\zeta_\mu r} \left(1 - \frac{r}{r_0}\right), \quad (4.28)$$

en este caso, la constante de normalización tiene la siguiente definición:

$$N_\mu = \left[(2\zeta_\mu)^{2n_\mu+1}\right]^{1/2} \left[\left(\frac{2n_\mu+1}{\zeta_\mu r_0} \left(\frac{n_\mu+1}{2\zeta_\mu r_0} - 1 \right) + 1 \right) \gamma(2n_\mu+1, 2\zeta_\mu r_0) - \frac{(2\zeta_\mu r_0)^{2n_\mu}}{e^{2\zeta_\mu r_0}} \left(\frac{n_\mu+1}{\zeta_\mu r_0} - 1 \right) \right]^{-1/2}, \quad (4.29)$$

4.2.3. Confinamiento por un pozo de altura finita

En este caso, las funciones de base a utilizar son aquellas propuestas por M. Rodriguez Bautista y colaboradores[32]

$$R_\mu(r) = \begin{cases} R_\mu^{(\text{in})}(r) = A_\mu r^{n_\mu-1} e^{-\alpha_\mu r} & r < r_0 \\ R_\mu^{(\text{out})}(r) = B_\mu r^{-\ell_\mu-1} e^{-\beta_\mu r} & r \geq r_0 \end{cases} \quad (4.30)$$

La continuidad de esta función definida por secciones se asegura imponiendo las siguientes condiciones a la frontera

$$R_\mu^{(\text{in})}(r_0) = R_\mu^{(\text{out})}(r_0), \quad (4.31)$$

y

$$\frac{1}{R_\mu^{(\text{in})}(r)} \frac{d}{dr} R_\mu^{(\text{in})}(r) \Big|_{r=r_0} = \frac{1}{R_\mu^{(\text{out})}(r)} \frac{d}{dr} R_\mu^{(\text{out})}(r) \Big|_{r=r_0}. \quad (4.32)$$

De la primera condición se obtiene una relación entre las constantes de normalización

$$B_\mu = A_\mu r_0^{n_\mu+\ell_\mu} e^{-(\alpha_\mu-\beta_\mu)r_0}, \quad (4.33)$$

a partir de la segunda condición se consigue una relación entre los parámetros variacionales

$$\beta_\mu = \frac{n_\mu + \ell_\mu}{r_0} - \alpha_\mu. \quad (4.34)$$

Esta propuesta para las funciones de base se diseñó a partir de la solución analítica presentada por E. Ley Koo y S. Rubinstein para el átomo de hidrógeno sometido a las mismas condiciones de confinamiento[24], por esta razón, se dice que estas funciones de base contienen el comportamiento asintótico correcto.

4.3. Resultados

En esta sección se reportan los resultados concernientes a los átomos de capa cerrada He, Be, Ne, Mg y Ar, confinados por paredes penetrables (pozo de altura finita) e impenetrables (pozo de altura infinita). Todos los cálculos fueron realizados en el código MEXICA-C[13] a nivel de teoría HF y DFT. Los funcionales utilizados para modelar la energía de intercambio fueron: Dirac[8] (LDA), Becke88[4] (B88), PBE[29] y PBE0[2].

En la tabla 4.1 se reporta la energía total, E (en unidades atómicas, au) de cinco átomos de capa cerrada (*no confinados*) obtenida con el código MEXICA-C. En este caso se utilizaron las funciones de base reportadas por Thakkar y colaboradores[22] para realizar el cálculo de estructura electrónica de cada átomo.

Energía total, E (au)				
NWChem				
Átomo	HF	Dirac	B88	PBE
He	-2.86154	-2.72350	-2.86323	-2.85188
Be	-14.57298	-14.22323	-14.56630	-14.54497
Ne	-128.54469	-127.48814	-128.58753	-128.51757
Mg	-199.61424	-198.24429	-199.62995	-199.54498
Ar	-526.81692	-524.51367	-526.79722	-526.64030
MEXICA-C				
Átomo	HF	Dirac	B88	PBE
He	-2.86168	-2.72369	-2.86338	-2.85204
Be	-14.57302	-14.22342	-14.56635	-14.54501
Ne	-128.54710	-127.49135	-128.59007	-128.52009
Mg	-199.61464	-198.24954	-199.63194	-199.54678
Ar	-526.81751	-524.51896	-526.79974	-526.64267

Tabla 4.1: Energía total en unidades atómicas (au) obtenida con los códigos NWChem y MEXICA-C

Con la finalidad de verificar la correcta implementación de los funcionales en el código MEXICA-C, en la tabla 4.1 también se reporta la energía total obtenida con el código NWChem[41] y utilizando las funciones de base aug-cc-pVQZ[42]. Entre los resultados que entregan ambos códigos se pueden apreciar pequeñas diferencias, sin embargo, para todos los átomos, el código MEXICA-C entrega energías por debajo de aquellas obtenidas con el código NWChem. Estas diferencias las podemos atribuir al uso de diferentes funciones de base, gaussianas en el caso del código NWChem y STOs en el caso del código MEXICA-C. Para este conjunto de átomos se aprecia la siguiente tendencia

$$E_{\text{LDA}} > E_{\text{PBE}} > E_{\text{HF}}.$$

Los funcionales LDA y PBE predicen una energía total que está por encima de la predicha por HF, en este sentido decimos que ambos funcionales tienden a subestimar esta propiedad. Por otra parte, el funcional B88 exhibe un comportamiento distinto, en algunos casos subestima y en otros sobreestima la energía total con respecto al método HF.

4.3.1. Una comparación a nivel de intercambio

Confinamiento por paredes penetrables

En esta sección se presenta un análisis de las siguientes propiedades electrónicas: energía total E , energía de intercambio E_x y energía orbital ε_H , todas ellas obtenidas a partir de los métodos HF y KS. En el método HF, el intercambio surge de la naturaleza antisimétrica de la función de onda, debido a esta característica, este método será tomado como referencia. Para el método de KS, se tiene contemplado utilizar funcionales que contengan únicamente la contribución del intercambio; es decir, sin correlación electrónica. Por lo tanto, se dice que la comparación entre ambas metodologías será a nivel de intercambio.

Átomo	E_x (au)			
	HF	Dirac	B88	PBE
He	-1.02577	-0.85290	-1.01610	-1.00167
Be	-2.66691	-2.27815	-2.65181	-2.62769
Ne	-12.10835	-10.93783	-12.08630	-12.00833
Mg	-15.99429	-14.53621	-15.97186	-15.88124
Ar	-30.18494	-27.77639	-30.12133	-29.95502

Tabla 4.2: Energía de intercambio, E_x en unidades atómicas (au)

Comenzamos esta discusión con una comparación de la energía de intercambio que entregan los funcionales y el método HF al pasar del sistema libre a confinado por paredes penetrables. Para ello en la tabla 4.2 se reporta la energía de intercambio de cinco átomos de capa cerrada (*no confinados*). En este caso, para este conjunto de átomos se aprecia la siguiente tendencia $E_x^{\text{LDA}} > E_x^{\text{PBE}} > E_x^{\text{B88}} > E_x^{\text{HF}}$. Tomando los resultados del método HF como referencia, el funcional LDA subestima en mayor medida la energía de intercambio, y en consecuencia tiene el peor desempeño para describir esta propiedad. Por otro lado, el funcional B88 muestra un mejor desempeño, los números que entrega este funcional son los más cercanos a HF.

En este punto resulta interesante saber si el desempeño que tienen los funcionales se mantendrá o cambiará con la imposición de las condiciones a la frontera. Precisamente con la imposición de las restricciones espaciales, el comportamiento de la energía de intercambio de los átomos considerados en este estudio, presenta una tendencia similar. A modo de ejemplo en la figura 4.1 se muestra la evolución que tiene la energía de intercambio del átomo de helio confinado por paredes penetrables ($U_0 = 0.0$ au). En esta figura se observa que en un régimen de confinamiento moderado ($2.5 < R_c < 6$) los cambios en la energía de intercambio son mínimos. Al pasar a un régimen de confinamiento extremo ($R_c < 2.5$), a medida que R_c decrece, la energía de intercambio alcanza un mínimo y posteriormente crece de manera abrupta.

Así mismo, en la figura 4.1, se observa que los funcionales siguen una tendencia muy similar a la que exhibe el método HF, sin embargo, a medida que disminuye el tamaño de la cavidad, la energía de intercambio predicha por estos funcionales pasa de estar por encima a estar por debajo de aquella predicha por HF. Dicho de otra forma, los funcionales pasan de subestimar a sobreestimar esta propiedad. Evidentemente, en un régimen de confinamiento

extremo, todos los funcionales fallan en la descripción apropiada de la energía de intercambio. Irónicamente, en condiciones muy extremas de confinamiento ($R_c < 1.0$), LDA es el funcional que sobreestima en menor medida esta propiedad.

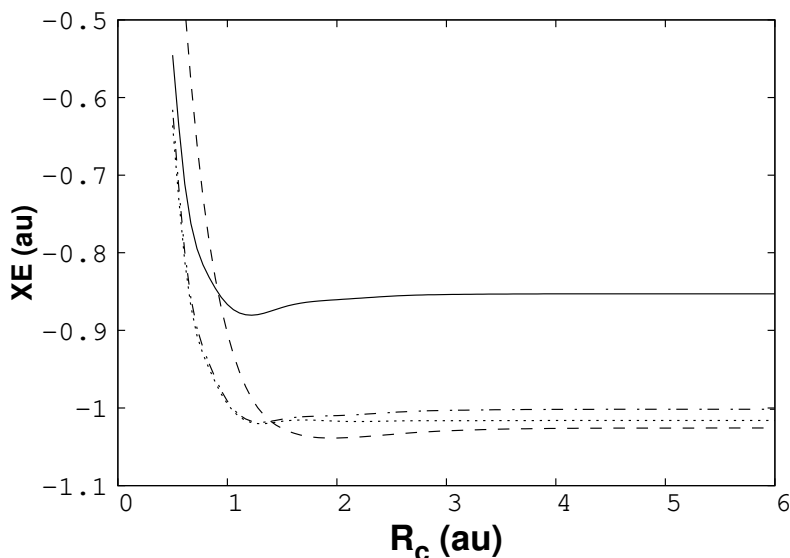


Figura 4.1: Energía de intercambio XE, del átomo de helio confinado por un pozo de altura finita ($U_0 = 0.0$ au). LDA línea sólida. B88 línea punteada. PBE línea punto-discontinua. HF línea discontinua.

Claramente el desempeño que tienen los funcionales en reproducir de manera apropiada la evolución de la energía de intercambio a medida que disminuye el tamaño de la cavidad, impactará en la descripción apropiada de otras propiedades atómicas.

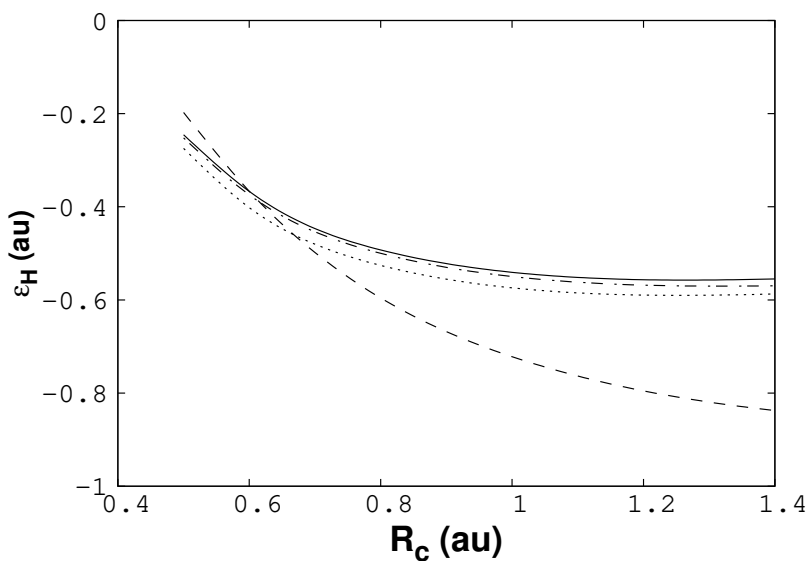


Figura 4.2: Energía orbital 1s del átomo de helio confinado por un pozo de altura finita, ($U_0 = 0.0$ au). LDA línea sólida. B88 línea punteada. PBE línea punto-discontinua. HF línea discontinua.

En la figura 4.2 se presenta la energía orbital, ε_H^1 , del átomo de helio confinado por paredes penetrables ($U_0 = 0.0$ au). En esta figura se observa como incrementa la energía orbital a medida que R_c decrece. Además, se observa un comportamiento parecido a lo que sucede con la energía de intercambio; en este caso los funcionales pasan de subestimar a sobreestimar la energía orbital tomando como referencia el método HF. Por lo tanto, en un régimen de confinamiento extremo, los funcionales fallan en describir apropiadamente la energía del orbital atómico más alto ocupado.

Los resultados expuestos en la figura 4.2 tienen consecuencias muy importantes, recordemos que en el marco teórico del método HF, el teorema de Koopmans[39] establece que el potencial de ionización, I , está directamente relacionado con ε_H , de acuerdo con la siguiente expresión,

$$I = -\varepsilon_H. \quad (4.35)$$

Con esta última relación en mente, se hace evidente que la ionización del átomo se ve favorecida por la acción del confinamiento, es decir, a medida que R_c decrece, $I \rightarrow 0$. Esto significa que se puede alcanzar un valor umbral de R_c en donde el átomo está prácticamente ionizado ($I \simeq 0$). Además, es posible apreciar como los funcionales requieren un radio de confinamiento más pequeño que el necesario en HF para alcanzar la ionización del átomo.

La inclusión del intercambio exacto en un funcional de intercambio híbrido

Ahora vamos a trabajar con un funcional de intercambio híbrido global, $E_x^{\text{hib}}(\alpha)$, conformado por una fracción del intercambio de PBE y otra fracción del intercambio de HF (referido como intercambio exacto),

$$E_x^{\text{hib}}(\alpha) = E_x^{\text{PBE}} + \alpha(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{PBE}}), \quad (4.36)$$

α constituye el único parámetro que permite modular la contribución del intercambio exacto. En este trabajo α tomará valores únicamente entre 0 y 1. Debido a la inclusión de una fracción del intercambio exacto, se espera que el desempeño del funcional híbrido sea superior al resto de los funcionales abordados en este estudio. Con la finalidad de corroborar y/o descartar esta idea, en la tabla 4.3 se reportan la energía total E , la energía de intercambio $E_x^{\text{hib}}(\alpha)$ y la energía orbital ε_H , del átomo de helio confinado por paredes penetrables ($U_0 = 0.0$ au). Los valores de α que se presentan en esta tabla se seleccionaron a propósito, a modo de obtener los siguientes casos particulares:

$$E_x^{\text{hib}}(\alpha) = \begin{cases} E_x^{\text{PBE}} & \text{si } \alpha = 0.0 \\ E_x^{\text{PBE0}} & \text{si } \alpha = 0.25 \\ E_x^{\text{PBE0-1/2}} & \text{si } \alpha = 0.5 \\ E_x^{\text{HF}} & \text{si } \alpha = 1.0 \end{cases} \quad (4.37)$$

Los resultados de la tabla 4.3 muestran el efecto que tiene la inclusión de una fracción del intercambio exacto en E , $E_x^{\text{hib}}(\alpha)$ y ε_H . No obstante, para tener una mejor comprensión

¹ ε_H hace referencia particularmente la energía del orbital atómico más alto ocupado, HOMO por sus siglas en inglés: *Highest Occupied Molecular Orbital*.

acerca del impacto que tiene el confinamiento en la energía de intercambio XE, obtenida a partir del funcional híbrido $E_x^{\text{hib}}(\alpha)$, en la figura 4.3 se presentan los resultados concernientes al átomo de helio confinado por paredes penetrables ($U_0 = 0.0$ au).

R_c	E	$E_x^{\text{hib}}(\alpha)$	ε_H	E	$E_x^{\text{hib}}(\alpha)$	ε_H
$\alpha = 0.0$			$\alpha = 0.25$			
0.6	-1.49268	-0.78434	-0.3744	-1.41767	-0.70330	-0.3733
1.0	-2.49475	-0.99119	-0.5498	-2.45637	-0.96522	-0.5880
1.5	-2.77478	-1.01439	-0.5677	-2.76148	-1.01401	-0.6318
2.0	-2.83347	-1.00977	-0.5603	-2.82997	-1.01522	-0.6382
10.0	-2.85204	-1.00164	-0.5531	-2.85394	-1.00687	-0.6426
$\alpha = 0.5$			$\alpha = 1.0$			
0.6	-1.34290	-0.62242	-0.3717	-1.19418	-0.46111	-0.3665
1.0	-2.41901	-0.94191	-0.6292	-2.34751	-0.90363	-0.7219
1.5	-2.74959	-1.01604	-0.7007	-2.72976	-1.02633	-0.8517
2.0	-2.82752	-1.02202	-0.7200	-2.82537	-1.03861	-0.8934
10.0	-2.85620	-1.01267	-0.7333	-2.86168	-1.02577	-0.9180

Tabla 4.3: Energía total E , energía de intercambio E_x^{hib} y energía orbital ε_H del átomo de helio confinado por paredes penetrables ($U_0 = 0.0$ au). Todas las cantidades están reportadas en unidades atómicas.

La gráfica en la figura 4.3 permite dilucidar el comportamiento que tiene la energía de intercambio a medida que cambian tanto el tamaño de la cavidad R_c , así como la fracción del intercambio exacto α . Los valores de α considerados para la construcción de esta gráfica fueron los siguientes: $\alpha = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1.0$. Cuando $\alpha = 0.0$, no hay contribución por parte del intercambio exacto y en consecuencia XE está conformada únicamente por E_x^{PBE} (línea azul discontinua).

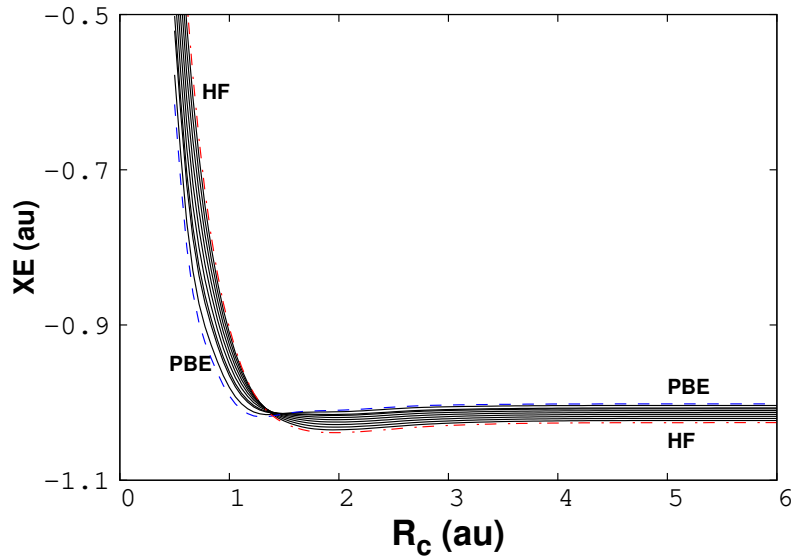


Figura 4.3: Energía de intercambio XE del átomo de helio confinado por un pozo de altura finita ($U_0 = 0.0$ au). En este caso XE fue obtenida a partir del funcional de intercambio híbrido, $E_x^{\text{hib}}(\alpha)$, donde $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$.

Por el contrario, cuando $\alpha = 1.0$, XE está conformada únicamente por el intercambio exacto E_x^{HF} (línea roja punto-discontinua). Estos dos valores de α actúan como límites superior e inferior, respectivamente, dependiendo de R_c . El resto de los casos donde $0.1 \leq \alpha \leq 0.9$ están representados por líneas sólidas.

Así mismo, en la figura 4.3 es evidente como a medida que incrementa la fracción del intercambio exacto, $E_x^{\text{hib}}(\alpha) \rightarrow E_x^{\text{HF}}$, sin embargo, también se observa como, mientras R_c decrece, $E_x^{\text{hib}}(\alpha)$ pasa de subestimar a sobreestimar la energía de intercambio tomando como referencia los resultados del método HF. Esto es indicativo de que el comportamiento de la energía de intercambio en un régimen de confinamiento extremo ($R_c < 1.3$ au), está principalmente gobernado por la contribución correspondiente al funcional PBE.

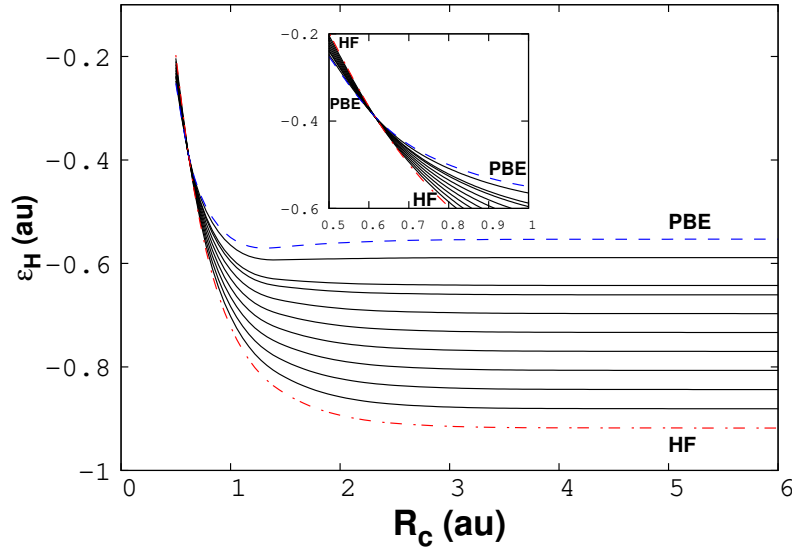


Figura 4.4: Energía 1s del átomo de helio confinado por paredes penetrables ($U_0 = 0.0$ au) obtenida a partir del funcional de intercambio híbrido, $E_x^{\text{hib}}(\alpha)$, donde $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$.

En la figura 4.4 se muestra ε_H en función de R_c y α correspondiente al átomo de helio confinado por un pozo de potencial de altura finita ($U_0 = 0.0$ au). Nuevamente, tomando la misma convención que la utilizada para la energía de intercambio, la curva roja punto-discontinua corresponde a E_x^{HF} , la azul discontinua a E_x^{PBE} y las curvas sólidas corresponden al resto de los casos cuando $0.1 \leq \alpha \leq 0.9$. En esta figura es posible observar como en un régimen de confinamiento moderado, ε_H toma la dirección correcta a medida que incrementa la contribución del intercambio exacto, sin embargo, para radios de confinamiento pequeños, $E_x^{\text{hib}}(\alpha)$ predice una energía orbital 1s más baja que la correspondiente a HF.

Confinamiento por paredes impenetrables

Curiosamente, tanto $E_x^{\text{hib}}(\alpha)$ como ε_H exhiben un comportamiento completamente diferente cuando en lugar de utilizar como potencial de confinamiento un pozo de altura finita, se utiliza un pozo de altura infinita; es decir, cuando se impone un confinamiento por paredes impenetrables. La gráfica de la figura 4.5 muestra la evolución de la energía de intercambio a medida que varían tanto R_c como α . Estos resultados son concernientes al átomo de helio,

donde la línea azul discontinua corresponde a E_x^{HF} , la línea roja punto-discontinua a E_x^{PBE} y las líneas sólidas a $E_x^{\text{hib}}(\alpha)$ con $\alpha = 0.1, 0.2, \dots, 0.9$. En esta figura se observa que tanto PBE como el funcional híbrido con diferentes fracciones del intercambio exacto, exhiben el mismo comportamiento que el método HF.

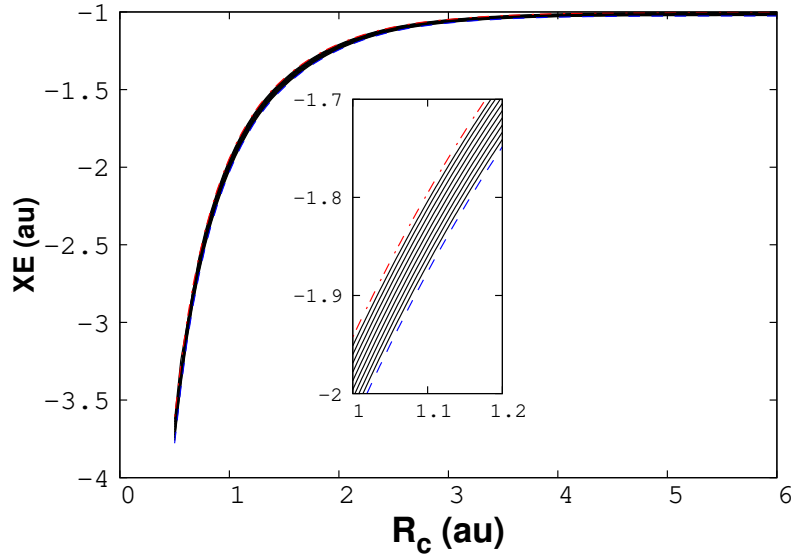


Figura 4.5: Energía de intercambio XE del átomo de helio confinado por paredes impenetrables. En este caso, XE fue obtenida a partir del funcional de híbrido $E_x^{\text{hib}}(\alpha)$, donde $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$.

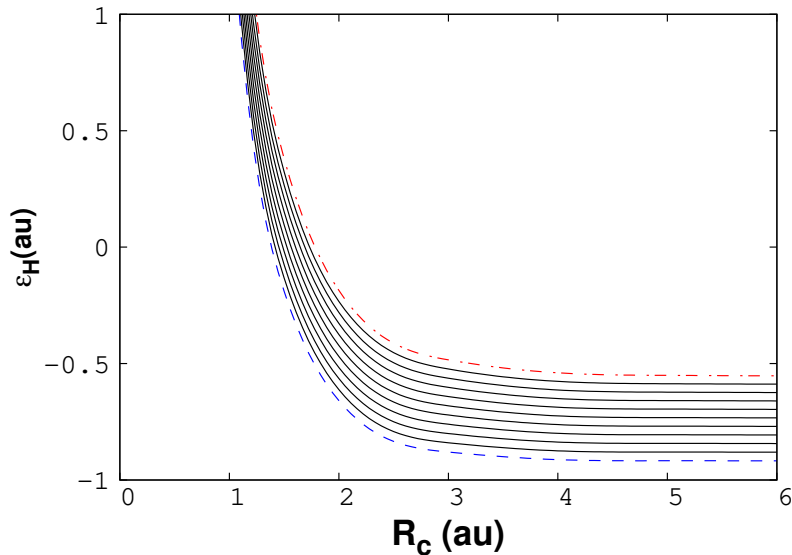


Figura 4.6: Energía 1s del átomo de helio confinado por paredes impenetrables obtenida a partir del funcional de intercambio híbrido, $E_x^{\text{hib}}(\alpha)$, donde $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$.

Para un confinamiento conformado por paredes impenetrables, la energía de intercambio decrece a medida que R_c disminuye; sin embargo, en este caso es evidente que sin importar el tamaño de la cavidad o la fracción involucrada del intercambio exacto, se mantiene la

siguiente tendencia $E_x^{\text{PBE}} > E_x^{\text{hib}}(\alpha) > E_x^{\text{HF}}$, de manera que tanto PBE como el funcional híbrido, subestiman la energía de intercambio con respecto al método HF.

En la figura 4.6 se muestran los resultados de ε_H en función de R_c y α concernientes al átomo de helio confinado por paredes impenetrables. Análogamente a la energía de intercambio, en este caso, la línea azul discontinua corresponde a la energía orbital obtenida con E_x^{HF} , la línea roja punto-discontinua corresponde a la energía orbital obtenida a partir de E_x^{PBE} y las líneas sólidas corresponden a la energía orbital calculada con $E_x^{\text{hib}}(\alpha)$, donde $\alpha = 0.1, 0.2, \dots, 0.9$. En este caso ε_H crece a medida que R_c disminuye.

Debido a que el confinamiento está constituido por un pozo de potencial infinito, no se permite que los electrones escapen de la cavidad y en consecuencia no hay un límite superior para la energía orbital (ni otras propiedades atómicas).

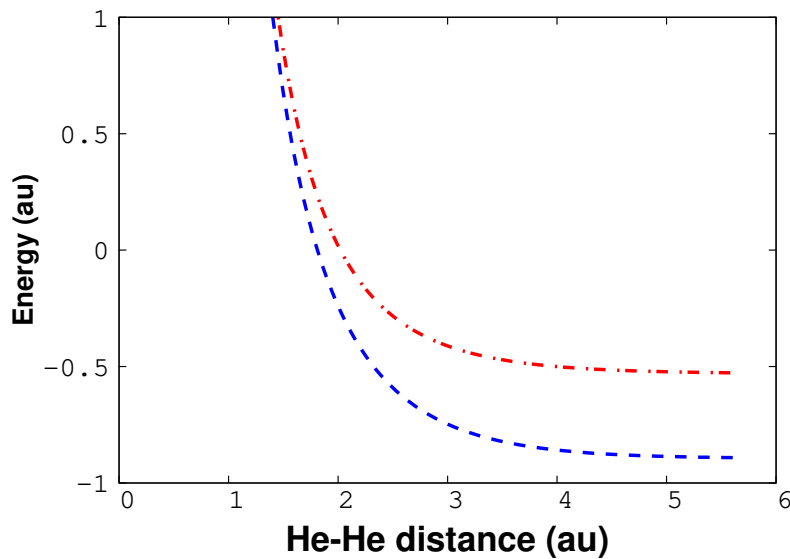


Figura 4.7: Top de la banda de valencia del átomo de helio en una estructura cristalina hexagonal compacta obtenida por HF (línea discontinua) y PBE (línea punto-discontinua).

Finalizamos con este capítulo enfatizando que, si bien es cierto que el modelo de confinamiento es relativamente simplista, alcanza a describir apropiadamente interacciones electrónicas complejas sin considerarlas de manera explícita. Por ejemplo, Gorecki y Byers-Brown trabajaron con la energía cinética del átomo de helio confinado y ajustaron el valor de U_0 para empatar sus resultados con datos experimentales[16]. En nuestro caso, utilizamos el código CRYSTAL[9] para encerrar un átomo de helio dentro de una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) donde el parámetro de celda fue recorrido de 1.6 a 6 Å utilizando 84 puntos \mathbf{K} en la zona irreducible de Brillouin y el conjunto de funciones de base diseñado por Schäfer y colaboradores[36].

En la figura 4.7 presentamos un punto asociado al top de la relación de dispersión $\epsilon_{\mathbf{k}}$ versus \mathbf{K} en función de la distancia más corta He-He en la estructura cristalina hcp para HF (línea azul discontinua) y PBE (línea roja punto-discontinua). A partir de esta gráfica, mostramos que el modelo del átomo confinado por paredes impenetrables puede simular al átomo de helio inmerso en un sistema periódico (confrontese la figura 4.6 con la figura 4.7).

En ambos gráficos, tanto en el modelo del átomo confinado y CRYSTAL muestran que PBE tiene deficiencias con respecto a HF.

4.4. Conclusiones

A partir de los resultados expuestos podemos concluir que para confinamientos donde un pozo de potencial infinito atrapa a los electrones, los funcionales de intercambio capturan las principales características de la energía de intercambio cuando su respuesta se compara con el método HF.

Opuesto al caso previo, para un confinamiento impuesto por un pozo de potencial finito la situación es completamente distinta, en este caso, a medida que disminuye el tamaño de la cavidad, los funcionales fallan en describir apropiadamente la energía de intercambio y en consecuencia otras propiedades atómicas tales como la energía orbital. Al parecer el modelo del átomo confinado resulta ser una herramienta útil para examinar el desempeño de los funcionales de intercambio.

Todos los resultados presentados en este capítulo están publicados y se pueden consultar en el siguiente trabajo:

- F.-A. Duarte-Alcaráz, M.-A. Martínez-Sánchez, M. Rivera-Almazo, R. Vargas, R.-A. Rosas-Burgos and J. Garza, *Testing one-parameter hybrid exchange functionals in confined atomic systems*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 52 (2019), p. 135002.

Capítulo 5

Átomos embebidos en un plasma

No importa lo mal que vayan las cosas, mi mente y mi corazón llevarán mi cuerpo cuando mis piernas ya no puedan más.

Coach Flowers

Cuando un sólido se calienta lo suficiente, el movimiento térmico de los átomos rompe la estructura cristalina, y en consecuencia se forma un líquido. Cuando un líquido se calienta lo suficiente, los átomos se evaporan de la superficie más rápido de lo que se condensan, y entonces se forma un gas. Cuando un gas se calienta lo suficiente, de manera que los átomos chocan unos con otros y en el proceso expulsan electrones, se consigue alcanzar el denominado cuarto estado de la materia: el plasma.

Un plasma es entonces un gas ionizado conformado por iones y electrones. La separación entre las partículas cargadas que componen al plasma genera campos eléctricos, y el flujo de estas partículas da lugar a corrientes y campos magnéticos. La presencia de estos campos causa una serie de fenómenos complejos que resultan en una «acción a distancia» y le confieren al plasma propiedades únicas[15].

5.1. Aproximaciones típicas que permiten emular un entorno de plasma

5.1.1. Apantallamiento de Debye-Hückel

Para el estudio de un entorno de plasma diluido, tomamos como punto de partida el apantallamiento de Debye-Hückel[15], DHS por sus siglas en inglés: *Debye-Hückel Screening*. Este concepto surge por primera vez en la teoría de electrolitos líquidos, propuesta por Peter Debye y Erich Hückel en 1923[7]. En este caso, se asume que el plasma se encuentra en equilibrio térmico, es eléctricamente neutro y está conformado por un número estadísticamente

grande de iones y electrones; además, las densidades de estas partículas son espacialmente uniformes. En estas condiciones, la introducción de una partícula de «prueba» q_T , perturbará a los iones y electrones del plasma, provocando que se desplacen, de modo que, las partículas que tengan la misma carga que q_T se repelen ligeramente, mientras que las partículas de polaridad opuesta se atraen también ligeramente. El resultado neto de estos desplazamientos tiene como consecuencia la formación de una nube alrededor de la carga de prueba con polaridad opuesta. La presencia de esta nube apantallará (atenuará) el potencial de la partícula de prueba.

En un átomo, de acuerdo con el modelo DHS, las interacciones de carácter electrostático núcleo-electrón y electrón-electrón se ven atenuadas por el apantallamiento causado por el entorno y el potencial en cada caso se define de la siguiente manera:

- Potencial núcleo-electrón

$$v(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z}{r_i} e^{-br_i}, \quad (5.1)$$

- Potencial electrón-electrón

$$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{e^{-b|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (5.2)$$

en este caso $b = 1/\lambda_D$, constituye un parámetro de apantallamiento relacionado a la longitud o radio de Debye λ_D

$$\lambda_D = \left(\frac{\kappa_B T}{4\pi n_e} \right)^{1/2}, \quad (5.3)$$

siendo κ_B la constante de Boltzmann, T la temperatura termodinámica y n_e es el número de densidad de los electrones en el plasma. Cuando $r \ll \lambda_D$ los potenciales (5.1) y (5.2) son idénticos al del átomo libre, por otro lado, cuando $r \gg \lambda_D$ tanto el núcleo como los electrones se encuentran completamente apantallados.

5.1.2. Modelo ECSC

Para la descripción de un entorno de plasma denso, vamos a utilizar un potencial referido en la literatura como ECSC[30] por sus siglas en inglés: *Exponential-Cosine-Screened-Coulomb*, es una variante del modelo previo, en este caso, una función coseno es incluida con la finalidad de emular una perturbación en el entorno, de modo que, las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón tienen la siguiente forma:

$$v(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z}{r_i} e^{-br_i} \cos(br_i), \quad (5.4)$$

$$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{e^{-b|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \cos(b|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (5.5)$$

En este caso $b = 1/K_p$, donde

$$K_p = \sqrt{2}/k_q \quad (5.6)$$

es la denominada longitud de apantallamiento

$$k_q = (2\omega_e)^{1/2} \quad (5.7)$$

es el número de onda electrónico y

$$\omega_e = (2\pi n_e)^{1/2} \quad (5.8)$$

es la frecuencia electrónica del plasma (todas estas cantidades están en unidades atómicas). En este trabajo utilizaremos a b como un parámetro para describir la fuerza del apantallamiento en ambos modelos de plasma.

5.2. Elementos de matriz

Para el estudio de la estructura electrónica de átomos multielectrónicos embebidos en un entorno de plasma considerando los modelos presentados en la sección previa, vamos a utilizar STOs (véase ecuación 4.20) como funciones de base para la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock. En consecuencia los elementos de matriz $T_{\mu\nu}$ y $S_{\mu\nu}$ permanecen invariantes con respecto al átomo libre (véanse ecuaciones 4.22 y 4.24). En ambos modelos de plasma las principales modificaciones acontecen en la interacción núcleo-electrón y electrón-electrón.

5.2.1. Interacción núcleo-electrón

- **DHS**

Para este modelo de apantallamiento el elemento de matriz viene dado por la siguiente expresión

$$V_{\mu\nu} = -\delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu Z (n_\mu + n_\nu - 1)!}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu + b)^{n_\mu + n_\nu}}, \quad (5.9)$$

La inclusión de la función exponencial e^{-br} , modifica ligeramente la integral, se hace evidente que el parámetro b está atenuando esta interacción y además en el límite en el que $b \rightarrow 0$, el elemento de matriz restaura al caso libre (confrontese con la ecuación (4.23)).

- **ECSC**

En este caso resulta conveniente la siguiente definición

$$\cos(x) = \frac{1}{2} (e^{ix} + e^{-ix}), \quad (5.10)$$

al sustituir esta relación en la ecuación (5.4) se obtiene lo siguiente

$$v(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left[-\frac{Z}{r} e^{-b_1 r} - \frac{Z}{r} e^{-b_2 r} \right] \quad (5.11)$$

donde

$$b_1 = b(1 - i) \quad (5.12)$$

y

$$b_2 = b_1^* = b(1 + i) \quad (5.13)$$

de esta manera el elemento de matriz $V_{\mu\nu}$ queda definido como sigue:

$$V_{\mu\nu} = -\delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu Z(n_\mu + n_\nu - 1)!}{2} \times \left[\frac{1}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu + b_1)^{n_\mu+n_\nu}} + \frac{1}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu + b_2)^{n_\mu+n_\nu}} \right] \quad (5.14)$$

Si $b = 0$ eso implica que $b_1 = b_2 = 0$ y en consecuencia queda restaurado el caso libre. Algunas manipulaciones algebraicas pueden hacer evidente que el elemento de matriz $V_{\mu\nu}$ es un número completamente real. Por conveniencia tomamos

$$\frac{1}{(a+b_1)^n} + \frac{1}{(a+b_2)^n} = \frac{(a+b_2)^n + (a+b_1)^n}{[(a+b_1)(a+b_2)]^n} = \frac{(a+b_2)^n + (a+b_1)^n}{[a^2 + 2ab + 2b^2]^n}. \quad (5.15)$$

La última igualdad en la expresión anterior se obtiene debido a que, de acuerdo con las ecuaciones (5.12) y (5.13), $b_1 + b_2 = 2b$ y $b_1 b_2 = 2b^2$. Para terminar de convencer al lector de que el elemento de matriz (5.14) es un número real, vamos a hacer uso del teorema del binomio de Newton

$$(x+y)^n = \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} x^{n-k} y^k \quad (5.16)$$

de esta manera

$$(a+b_1)^n + (a+b_2)^n = \sum_{k=0}^n \frac{a^{n-k} n!}{k!(n-k)!} [b_1^k + b_2^k] \quad (5.17)$$

en este caso:

$$b_1^k + b_2^k = b^k [(1-i)^k + (1+i)^k]. \quad (5.18)$$

En este punto resulta conveniente la representación polar de los números complejos

$$1 \pm i = \sqrt{2} e^{\pm i \frac{\pi}{4}} \quad (5.19)$$

en consecuencia

$$b_1^k + b_2^k = (\sqrt{2}b)^k [e^{i \frac{k\pi}{4}} + e^{-i \frac{k\pi}{4}}] = 2 (\sqrt{2}b)^k \cos\left(\frac{k\pi}{4}\right) \quad (5.20)$$

por lo tanto

$$\frac{1}{(a+b_1)^n} + \frac{1}{(a+b_2)^n} = \frac{2}{[a^2 + 2ab + 2b^2]^n} \sum_{k=0}^n \frac{a^{n-k} n!}{k!(n-k)!} (\sqrt{2}b)^k \cos\left(\frac{k\pi}{4}\right) \quad (5.21)$$

Con esta última definición es más que evidente que el elemento de matriz $V_{\mu\nu}$ es un número completamente real

$$V_{\mu\nu} = -\delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu Z(n_\mu + n_\nu - 1)!}{[(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^2 + 2(\zeta_\mu + \zeta_\nu)b + 2b^2]^{n_\mu+n_\nu}} \times \sum_{k=0}^{n_\mu+n_\nu} \frac{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{n_\mu+n_\nu-k} (n_\mu + n_\nu)!}{k!(n_\mu + n_\nu - k)!} (\sqrt{2}b)^k \cos\left(\frac{k\pi}{4}\right) \quad (5.22)$$

5.2.2. Interacción electrón-electrón: la integral de cuatro índices

- **DHS**

Para abordar este caso, la siguiente expansión resulta de bastante utilidad

$$\frac{e^{-b|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} = b \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) i_{\ell}(br_{<}) \kappa_{\ell}(br_{>}) P_{\ell} \cos(\theta), \quad (5.23)$$

donde $r_{<} = \min(r_1, r_2)$, $r_{>} = \max(r_1, r_2)$, θ es el ángulo entre \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , $P_{\ell}(x)$ representa al polinomio de Legendre de orden ℓ y las funciones $i_{\ell}(x)$ y $\kappa_{\ell}(x)$ son las funciones de Bessel esféricas modificadas (fbem) de orden ℓ de 1er y 2do tipo, respectivamente[1]. Los polinomios de Legendre en la expansión (5.23) nuevamente conducen a integrales que involucran tres armónicos esféricos, mismas que se evalúan a partir de los coeficientes de Clebsch-Gordan[35]. En este caso la parte radial de la integral de cuatro índices tiene la forma

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(\ell)} &= N_{\mu} N_{\nu} N_{\lambda} N_{\sigma} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} r_1^{n_{\mu}+n_{\nu}} e^{-(\zeta_{\mu}+\zeta_{\nu})r_1} i_{\ell}(br_{<}) \kappa_{\ell}(br_{>}) r_2^{n_{\lambda}+n_{\sigma}} e^{-(\zeta_{\lambda}+\zeta_{\sigma})r_2} dr_1 dr_2 \\ &= N_{\mu} N_{\nu} N_{\lambda} N_{\sigma} \int_0^{\infty} r_2^{n_{\lambda}+n_{\sigma}} e^{-(\zeta_{\lambda}+\zeta_{\sigma})r_2} \left[\kappa_{\ell}(br_2) \right. \\ &\quad \times \left. \int_0^{r_2} r_1^{n_{\mu}+n_{\nu}} e^{-(\zeta_{\mu}+\zeta_{\nu})r_1} i_{\ell}(br_1) dr_1 + i_{\ell}(br_2) \int_{r_2}^{\infty} r_1^{n_{\mu}+n_{\nu}} e^{-(\zeta_{\mu}+\zeta_{\nu})r_1} \kappa_{\ell}(br_1) dr_1 \right] dr_2 \end{aligned} \quad (5.24)$$

Las integrales previas pueden resolverse de manera analítica haciendo uso de las siguientes definiciones para las fbem[1]

$$i_{\ell}(x) = \sum_{k=0}^{\ell} \frac{(\ell+k)!}{k!(\ell-k)!(2x)^{k+1}} \left[(-1)^k e^x + (-1)^{\ell+1} e^{-x} \right] \quad (5.25)$$

y

$$\kappa_{\ell}(x) = \frac{e^{-x}}{x} \sum_{k=0}^{\ell} \frac{(\ell+k)!}{k!(\ell-k)!(2x)^k} \quad (5.26)$$

de esta manera

$$\mathcal{R}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(\ell)} = N_{\mu} N_{\nu} N_{\lambda} N_{\sigma} \left[H_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(\ell)}(b) + G_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(\ell)}(b) \right] \quad (5.27)$$

donde

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(\ell)}(b) &= \sum_{m=0}^{\ell} \frac{(\ell+m)!}{m!(\ell-m)!(2b)^m b} \left\{ \sum_{k=0}^{\ell} \frac{(\ell+k)!(n_{\mu\nu}-k-1)!}{k!(\ell-k)!(2b)^{k+1}} \right. \\ &\quad \times \left[\frac{(n_{\lambda\sigma}-m-1)!}{(\zeta_{\lambda\sigma}+b)^{n_{\lambda\sigma}-m}} \left(\frac{(-1)^k}{(\zeta_{\mu\nu}-b)^{n_{\mu\nu}-k}} + \frac{(-1)^{\ell+1}}{(\zeta_{\mu\nu}+b)^{n_{\mu\nu}-k}} \right) \right. \\ &\quad - \sum_{s=0}^{n_{\mu\nu}-k-1} \frac{(n_{\lambda\sigma}+s-m-1)!}{s!} \left(\frac{(-1)^k}{(\zeta_{\mu\nu}-b)^{n_{\mu\nu}-s-k} (\zeta_{\mu\nu}+\zeta_{\lambda\sigma})^{n_{\lambda\sigma}+s-m}} \right. \\ &\quad \left. \left. \left. + \frac{(-1)^{\ell+1}}{(\zeta_{\mu\nu}+b)^{n_{\mu\nu}-s-k} (\zeta_{\mu\nu}+\zeta_{\lambda\sigma}+2b)^{n_{\lambda\sigma}+s-m}} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.28)$$

y

$$\begin{aligned}
G_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(\ell)}(b) &= \sum_{m=0}^{\ell} \frac{(\ell+m)!}{m!(\ell-m)!(2b)^{m+1}} \left\{ \sum_{k=0}^{\ell} \frac{(\ell+k)!(n_{\mu\nu}-k-1)!}{2^k b^{k+1} k!(\ell-k)!(\zeta_{\mu\nu}+b)^{n_{\mu\nu}-k}} \right. \\
&\quad \times \left[\sum_{s=0}^{n_{\mu\nu}-k-1} \frac{(\zeta_{\mu\nu}+b)^s (n_{\lambda\sigma}+s-m-1)!}{s!} \left(\frac{(-1)^m}{(\zeta_{\mu\nu}+\zeta_{\lambda\sigma})^{n_{\lambda\sigma}+s-m}} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{(-1)^{\ell+1}}{(\zeta_{\mu\nu}+\zeta_{\lambda\sigma}+2b)^{n_{\lambda\sigma}+s-m}} \right) \right] \left. \right\} \quad (5.29)
\end{aligned}$$

Con la finalidad de simplificar la notación se introducen las siguientes convenciones: $n_a + n_b = n_{ab}$ y $\zeta_a + \zeta_b = \zeta_{ab}$.

Las definiciones previas constituyen una de las contribuciones más importantes de este trabajo. Las formas analíticas (que en este caso incluyen sumas de un número finito de términos) son muy valiosas ya que permiten obtener resultados exactos y además hacen innecesario recurrir a métodos aproximados para la solución de las integrales (métodos que demandan cierto costo computacional). Por conveniencia en ambas definiciones se ha dejado indicado de manera explícita la dependencia del parámetro de apantallamiento b .

■ ECSC

Procediendo de manera análoga a como hicimos en el elemento de matriz núcleo electrón, la ecuación (5.10) permite escribir al potencial (5.5) de la siguiente manera:

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \left[\frac{e^{-b_1|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} + \frac{e^{-b_2|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} \right] \quad (5.30)$$

nuevamente b_1 y b_2 están definidos por las ecuaciones (5.12) y (5.13), respectivamente. Esta forma de reescribir al potencial permite utilizar la expansión (5.23), lo cual conduce a integrales que ya resolvimos previamente, por lo tanto, en este caso se tiene la siguiente definición para la integral de cuatro índices

$$\mathcal{R}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(\ell)} = \frac{N_\mu N_\nu N_\lambda N_\sigma}{2} \left[H_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(\ell)}(b_1) + H_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(\ell)}(b_2) + G_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(\ell)}(b_1) + G_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(\ell)}(b_2) \right] \quad (5.31)$$

Si bien es cierto que tanto b_1 y b_2 son números complejos, el lector puede tener la tranquilidad de que el resultado de la integral de 4 índices es un número completamente real, se puede realizar la demostración utilizando los mismos principios empleados para el elemento de matriz núcleo-electrón; sin embargo, en este caso la expresiones adquieren una complejidad algebraica bastante considerable.

5.3. Resultados

Presentamos los resultados concernientes a los átomos He, Li, Be, Ne, Na, Ar y K, todos ellos inmersos en un ambiente de plasma descrito por los potenciales DHS y ECSC. Los cálculos se llevaron a cabo en el código MEXICA-C[13] a nivel de teoría Hartree-Fock. Merece la pena señalar que el código MEXICA-C está especialmente diseñado con la finalidad de estudiar sistemas atómicos confinados y por primera vez, se adaptó para el estudio de átomos embebidos en un ambiente de plasma.

5.3.1. Átomos de dos electrones

En esta sección se presentan los resultados concernientes al átomo de helio y dos iones isoelectrónicos al mismo, Li^+ y Be^{2+} .

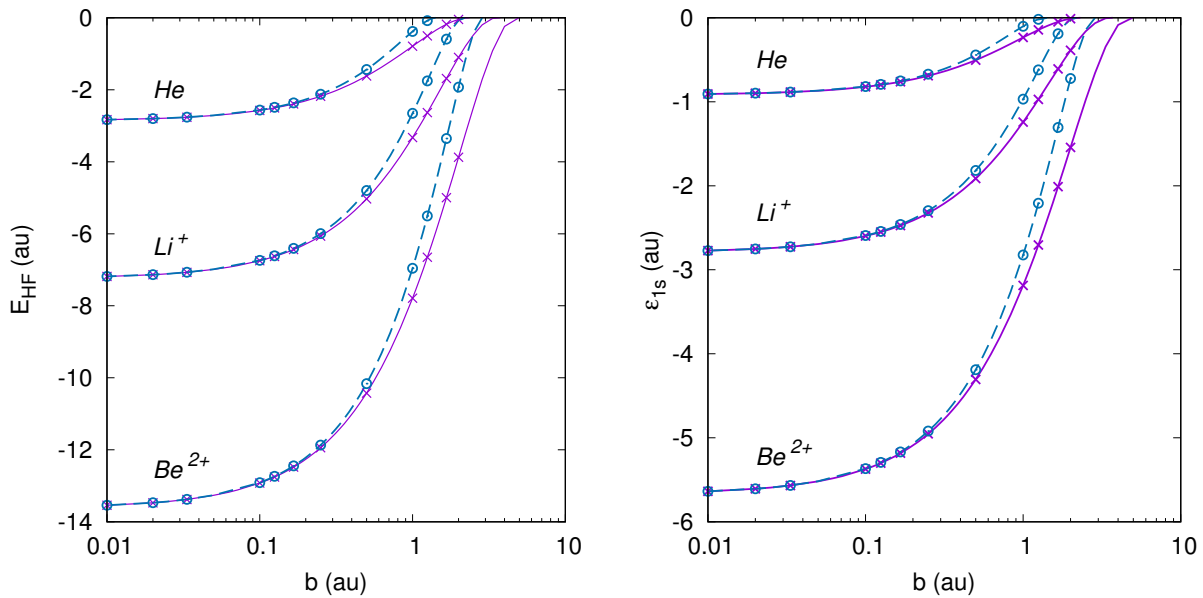


Figura 5.1: Energía total Hartree-Fock, E_{HF} (**izquierda**), y energía orbital 1s, ϵ_{1s} (**derecha**) ambas en unidades atómicas para los átomos He, Li^+ y Be^{2+} considerando dos modelos de plasma a) DHS (línea sólida) y b) ECSC (línea discontinua).

En la figura 5.1 se presenta la evolución de la energía total Hartree-Fock, E_{HF} , en función del parámetro de atenuamiento, b . En esta figura se observa como para ambos modelos de plasma, si $b < 0.1$ au, el comportamiento de la energía es muy similar; sin embargo, a medida que aumenta el parámetro de atenuamiento, E_{HF} predicha por el potencial ECSC incrementa más rápido que con el potencial DHS. Este comportamiento en la energía total indica que la función coseno induce una fuerza de repulsión adicional en el potencial ECSC.

Así mismo, en la figura 5.1 se observan los efectos del plasma en la energía orbital 1s ϵ_{1s} , en función de b del átomo de helio y sus isoelectrónicos Li^+ y Be^{2+} . A partir de esta figura es evidente que para una ϵ_{1s} fija, el potencial DHS requiere una b mayor que aquella presentada por el potencial ECSC, de esta manera, para esta propiedad corroboramos el carácter repulsivo de la función coseno involucrada en el modelo de plasma ECSC. Los

resultados en la energía orbital tienen consecuencias muy importantes debido a que, en el marco teórico del método Hartree-Fock, el teorema de Koopmans[39] establece que la energía del orbital atómico más alto ocupado esta directamente relacionada con el potencial de ionización I ; en este caso $I = -\varepsilon_{1s}$, por lo tanto, a medida que $\varepsilon_{1s} \rightarrow 0$, el átomo alcanza la ionización. En este punto, se dice que el parámetro de apantallamiento b alcanza su valor crítico b_{crit} .

5.3.2. Ionización de átomos multielectrónicos por la acción de un plasma

Los efectos presentados en átomos con dos electrones cuando se encuentran inmersos en un plasma, también se observan en átomos multielectrónicos. En la tabla 5.1 se reporta el parámetro de apantallamiento crítico b_{crit} de varios gases nobles, átomos alcalinos y berilio. Todos los átomos considerados en este capítulo exhiben la misma tendencia para ambos modelos de plasma, el potencial ECSC requiere una b_{crit} menor que el potencial DHS para alcanzar la ionización del átomo.

Atom	DHS			ECSC		
	b_{crit}	ΔS_{ρ}	$\Delta\rho(0)$	b_{crit}	ΔS_{ρ}	$\Delta\rho(0)$
Be ²⁺	4.72	21.22	-33.92	2.87	24.68	-33.83
Li ⁺	3.55	23.77	-13.56	2.15	22.37	-13.35
He	2.33	17.36	-3.51	1.42	17.02	-3.40
Li	0.47	6.94	-0.58	0.26	6.07	-0.14
Be	0.78	14.07	-2.65	0.43	12.07	-0.99
Ne	1.10	12.68	-9.71	0.77	7.32	0.43
Na	0.40	7.33	-2.35	0.23	5.09	-0.28
Ar	0.74	14.38	-15.23	0.49	7.70	2.21
K	0.29	4.46	-9.73	0.17	2.17	-6.37

Tabla 5.1: Parámetro de apantallamiento crítico b_{crit} , cambio en la entropía de Shannon ΔS y cambio en la densidad electrónica evaluada en el origen $\Delta\rho(0)$ de varios átomos considerando dos modelos de plasma en el límite de ionización.

En esta tabla también encontramos un resultado bastante interesante: $b_{\text{crit}}^{\text{alcali}} < b_{\text{crit}}^{\text{gas noble}}$. Debido a que b_{crit} acontece cuando el átomo está ionizado, este resultado está estrechamente relacionado con el potencial de ionización presentado por átomos alcalinos y gases nobles en la tabla periódica. Observamos que el átomo de potasio neutro presenta el b_{crit} más bajo y el átomo de helio presenta el valor más alto. El comportamiento de b_{crit} presentado en la tabla 5.1 sugiere una relación entre esta cantidad y el potencial de ionización I reportado para átomos libres. Así, considerando la periodicidad de I a través del coeficiente $Z^{-1/3}$ [14] encontramos una excelente relación lineal entre $IZ^{-1/3}$ y b_{crit} misma que puede verificarse en la figura 5.2. Naturalmente, las relaciones lineales en esta figura son útiles por su carácter predictivo, por ejemplo, de acuerdo con la base de datos del NIST, se reporta un potencial de ionización $I = 7.65$ eV para el átomo de magnesio, a partir de las relaciones lineales de la figura 5.2 se predice que $b_{\text{crit}} = 0.46$ y 0.28 au para los modelos DHS y ECSC, respectivamente. Es importante mencionar que la optimización de los exponentes de las funciones

de base involucradas en la aproximación de Roothaan, es computacionalmente costoso, y por esa razón, no reportamos el b_{crit} de todos los átomos de la tabla periódica. El átomo de berilio se incluyó en la tabla 5.1 debido a que este sistema presenta características interesantes cuando se encuentra confinado por un potencial finito, el cual, induce la ionización para valores particulares de radio de confinamiento. Por esta razón, resulta conveniente analizar este átomo bajo la acción de los modelos de plasma considerados aquí.

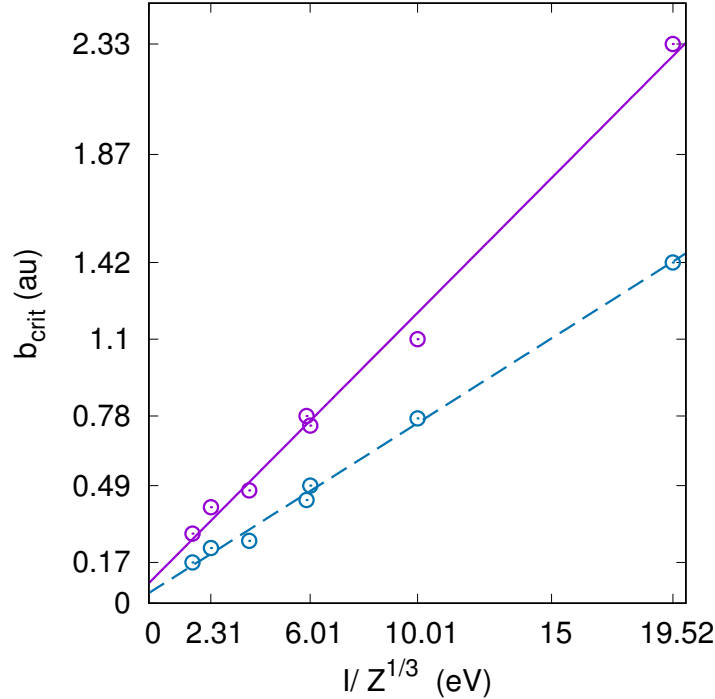


Figura 5.2: Relación lineal $b_{\text{crit}} = mIZ^{-1/3} + k$, siendo I el potencial de ionización y Z el número atómico. a) Potencial DHS (línea sólida) con $m = 0.1125$ au/ev, $k = 0.0837$ au y coeficiente de correlación de 0.9928. b) Potencial ECSC (línea discontinua) con $m = 0.0708$ au/ev, $k = 0.0438$ au y coeficiente de correlación de 0.9960. Los valores del potencial de ionización de cada átomo (libre) fueron consultados en la base de datos del NIST.

En la figura 5.3 presentamos la función de distribución radial (RDF) para algunos valores de b . Utilizando los resultados del átomo libre como referencia ($b = 0$, línea punto-punto discontinua), observamos que el máximo más externo disminuye a medida que b aumenta. El comportamiento de esta propiedad local es muy similar al encontrado para este sistema confinado por un potencial finito.

Para ambos modelos de plasma, encontramos que cuando el átomo está prácticamente ionizado, la densidad electrónica se extiende en todo el espacio. Este efecto también se manifiesta en la densidad electrónica evaluada en el origen $\rho(0)$ a través de la diferencia $\Delta\rho(0) = \rho_{\text{plasma}}(0) - \rho_{\text{libre}}(0)$, reportada en la tabla 5.1. De esta manera, observamos que cuando el átomo está casi ionizado por un plasma, la densidad electrónica presenta una reducción en el núcleo debido a que parte de esta distribución de carga se encuentra deslocalizada en todo el espacio. Esta aseveración resulta válida para todos los átomos considerando el modelo DHS. En el caso del potencial ECSC encontramos dos excepciones: Ne y Ar; para estos átomos la densidad electrónica se encuentra más localizada en el núcleo.

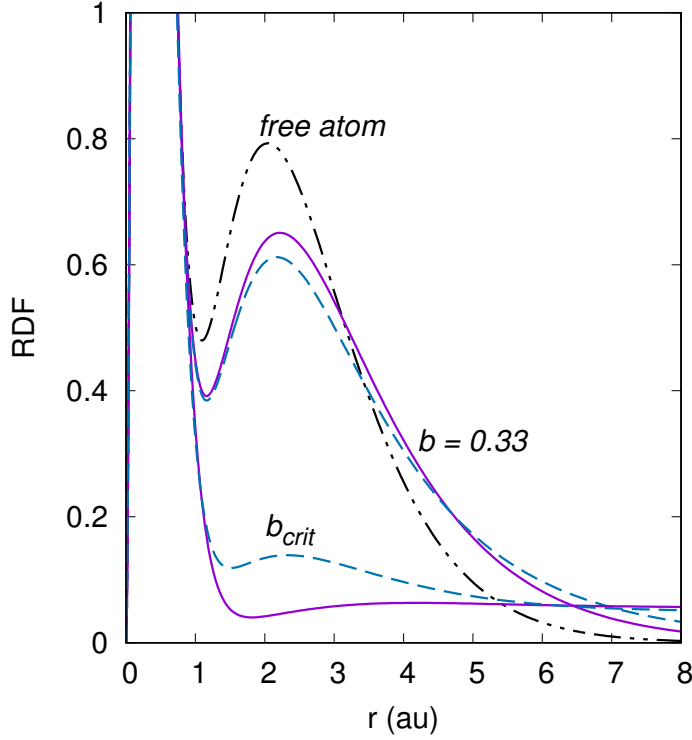


Figura 5.3: Función de distribución radial del átomo de berilio libre (línea punto-punto discontinua) y considerando dos modelos de plasma: a) DHS (línea sólida) y b) ECSC (línea discontinua).

En la figura 5.4 se presenta la evolución de $\rho(0)$ en función de b del átomo de berilio considerando dos modelos de plasma DHS y ECSC. Esta figura revela una diferencia importante entre ambos modelos de plasma. Para el modelo DHS, $\rho(0)$ siempre decrece a medida que b disminuye. Sin embargo, para el modelo ECSC, $\rho(0)$ incrementa para algunos valores de b . Este resultado indica que para algunos valores de b , el modelo ECSC localiza la densidad electrónica. Contrario a este comportamiento, en el modelo DHS la densidad electrónica siempre tiende a deslocalizarse a medida que b aumenta. Este resultado confirma que el potencial ECSC es más repulsivo que el DHS. La localización o deslocalización de la densidad electrónica de átomos confinados[33] se estudió utilizando la entropía de Shannon en espacio de configuración[38] (véase ecuación 3.60). Consideramos esta cantidad útil para medir la localización o deslocalización de la densidad electrónica por la acción del plasma. En la figura 5.4 se presenta el cambio en la entropía de Shannon ΔS_ρ del átomo de berilio en función del parámetro de atenuamiento b . En este caso

$$\Delta S_\rho = S_{\text{plas}}(b) - S_{\text{libre}}, \quad (5.32)$$

donde S_{libre} y $S_{\text{plas}}(b)$ corresponden a la entropía de Shannon del átomo libre y embebido en un plasma, respectivamente. Si $\Delta S_\rho < 0$, entonces la densidad electrónica se encuentra más localizada, por el contrario si $\Delta S_\rho > 0$, entonces la densidad electrónica está más deslocalizada (extendida), con respecto al átomo libre. En la figura 5.4 observamos que ΔS_ρ crece rápidamente a medida que $b \rightarrow b_{\text{crit}}$ indicando que para estos valores de parámetro de atenuamiento, la densidad electrónica está más deslocalizada. Los valores de ΔS_ρ en los que $b = b_{\text{crit}}$ se reportan en la tabla 5.1. De estos resultados es evidente que $\Delta S_\rho^{\text{gas noble}} > \Delta S_\rho^{\text{calcali}}$ en ambos modelos de plasma.

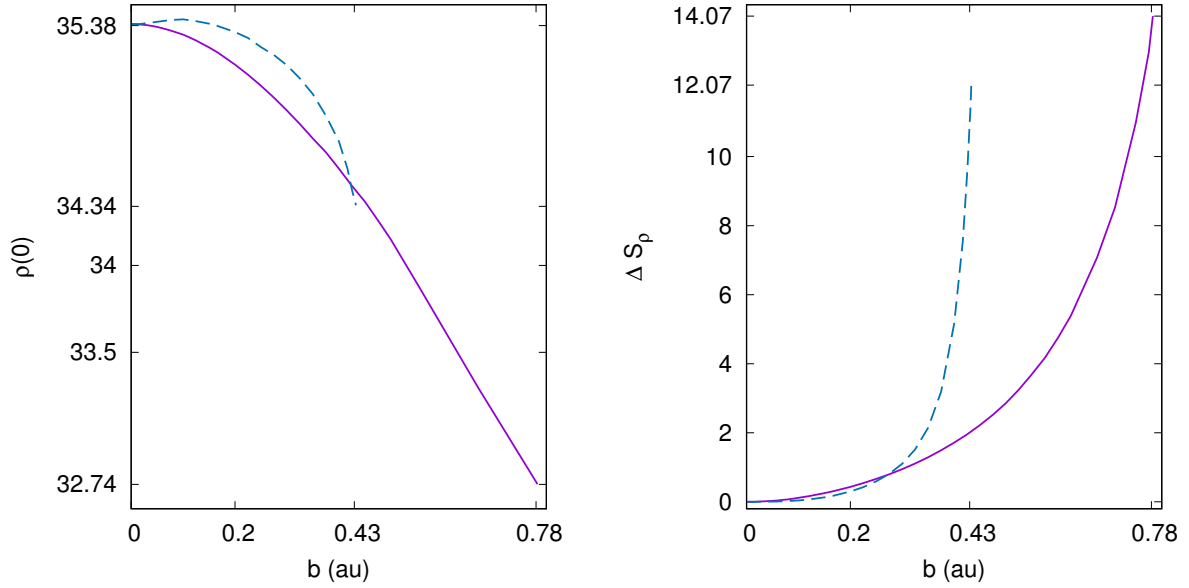


Figura 5.4: Densidad electrónica evaluada en el origen (**izquierda**) y cambio en la entropía de Shannon (**derecha**) del átomo de berilio considerando dos modelos de plasma: a) DHS (línea sólida) y b) ECSC (línea discontinua).

5.4. Conclusiones

En este capítulo se estudiaron varios átomos embebidos en un ambiente de plasma por medio de dos modelos de plasma: DHS y ECSC. En ambos casos se resolvieron las ecuaciones de Hartree-Fock en el contexto de Roothaan utilizando como funciones de base orbitales tipo Slater. El parámetro de apantallamiento en cada modelo de plasma se modificó hasta alcanzar la ionización del átomo. En este límite encontramos que el parámetro de apantallamiento tiene una relación lineal con el potencial de ionización reportado experimental de cada átomo. Esta relación lineal permite predecir la fuerza de acoplamiento crítica de átomos neutros a partir de su correspondiente potencial de ionización. Encontramos que en el seno de un plasma, cuando un átomo está prácticamente ionizado, su densidad electrónica está deslocalizada y este comportamiento es corroborado usando la entropía de Shannon.

Todos los resultados presentados en este capítulo están publicados y se pueden consultar en la siguiente referencia

- M.-A. Martínez-Sánchez, C. Martínez-Flores, R. Vargas, J. Garza, R. Cabrera-Trujillo and Kalidas D. Sen, *Ionization of many-electron atoms by the action of two plasma models*. Physical Review E. 103 (2021), p. 043202.

Capítulo 6

Conclusiones y Perspectivas

El escritor escribe su libro para explicarse a sí mismo lo que no se puede explicar

Gabriel García Márquez

6.1. Conclusiones generales

Las restricciones espaciales que dan lugar al confinamiento en un átomo, traen consigo fenómenos muy interesantes, tales como, la ionización del átomo, la deslocalización de su densidad electrónica y el incremento de su energía, entre otros. El comportamiento que exhiben diferentes propiedades electrónicas se mantiene al pasar del sistema más sencillo, el átomo de hidrógeno, a sistemas más complejos, átomos con dos o más electrones, de modo que, el átomo de hidrógeno constituye un caballito de batalla que permite dilucidar e incluso predecir como se ve modificada la estructura electrónica como consecuencia de las restricciones espaciales.

Los elementos de matriz presentes en los métodos Hartree-Fock y Kohn-Sham conforman herramientas fundamentales de trabajo y el código MEXICA-C constituye la maquinaria que permite estudiar átomos multielectrónicos confinados y embebidos en un ambiente de plasma. El confinamiento impuesto por paredes penetrables, así como el entorno de plasma presentan similitudes, por ejemplo, en ambos casos, se promueve la ionización del átomo y la deslocalización de su densidad electrónica una vez que se alcanzan valores críticos de radio de confinamiento y parámetro de apantallamiento, respectivamente.

Para un confinamiento de paredes finitas, las aproximaciones al funcional de intercambio Dirac, Becke88 y PBE fallan en describir apropiadamente la energía de intercambio a medida que se alcanza el radio crítico, esto conduce a que dichas aproximaciones predigan que la ionización del átomo acontece en un radio crítico menor que el reportado por HF. El funcional híbrido conformado por una fracción del intercambio de HF y otra de PBE permite aliviar en cierta medida las limitaciones presentes en los funcionales mencionados previamente.

6.2. Perspectivas

El código MEXICA-C constituye una maquinaria que permite abordar el estudio de sistemas atómicos confinados, y a partir de la realización de este trabajo, también ha sido posible explorar y analizar el impacto que tiene un entorno de plasma en las propiedades electrónicas de un átomo. Teniendo en cuenta la envergadura actual del código, resulta plausible llevar a cabo lo siguiente:

- Implementar nuevos funcionales de intercambio y correlación que permitan enriquecer los resultados del método de Kohn-Sham aplicado en el estudio de átomos confinados por paredes penetrables e impenetrables y además realizar las modificaciones apropiadas para poder abordar sistemas de capa abierta.
- Los elementos de matriz que contienen los potenciales utilizados para modelar un entorno de plasma, conducen a integrales muy similares a las que acontecen cuando se propone una función de onda tipo Hylleraas; por lo tanto, es casi palpable de manera muy próxima, modificar el código para tomar en cuenta la inclusión de la correlación electrónica tanto en átomos confinados o inmersos en un plasma.
- La optimización de los exponentes constituye el cuello de botella en la aproximación de Roothaan, el costo computacional escala con el número de electrones del sistema, por lo tanto, resulta necesario utilizar metodologías donde la optimización de la base no sea necesaria, tales como: elemento finito o diferencias finitas; sin embargo, en este punto tal perspectiva sería la más ambiciosa de este proyecto.

Apéndice A

Elementos de matriz con GTOs

En este apéndice se analiza la inclusión de orbitales tipo Gaussianos GTOs como funciones de base y las consecuencias en los elementos de matriz para abordar diferentes confinamientos. Los GTOs, constituyen una alternativa comunmente empleada en cálculos de estructura electrónica de moléculas, esto se debe principalmente al trabajo numérico involucrado en la evaluación de las integrales de cuatro índices (o integrales de cuatro centros), ya que, a diferencia de los STOs, los GTOs permiten utilizar relaciones de recurrencia que alivian el esfuerzo computacional. Sin embargo, el caso que aquí nos interesa, tiene que ver con el desempeño que tienen los GTOs en la descripción de las propiedades de de un átomo hidrogenoide (**monoelectrónico**) confinado por diferentes potenciales. Para ello es necesario contar con los elementos de matriz correspondientes, mismos que se presentan a continuación para cada potencial de confinamiento.

Átomo libre

Al igual que en el capítulo 4.1, comenzamos esta discusión tomando como punto de partida el átomo libre. Los GTOs utilizados para el estudio de la estructura electrónica de átomos están definidos de la siguiente manera

$$R_{\mu}^{\text{GTO}}(r) = N_{\mu} r^{n_{\mu}-1} e^{-\zeta_{\mu} r^2}. \quad (\text{A.1})$$

n_{μ} es un entero positivo, ζ_{μ} es un parámetro variacional y N_{μ} es la constante de normalización que en este caso está definida de la siguiente manera

$$N_{\mu} = \left[\frac{2^{2n_{\mu}+1} (2\zeta_{\mu})^{n_{\mu}+1/2} n_{\mu}!}{(2n_{\mu})! \pi^{1/2}} \right]^{1/2}. \quad (\text{A.2})$$

la sustitución de (A.1) en las ecuaciones (4.11), (4.12), y (4.19) con las debidas manipulaciones algebraicas conduce a las siguientes relaciones para los elementos de matriz:

- Energía cinética

$$T_{\mu\nu} = -\delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu}{4(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{(n_\mu+n_\nu-1)/2}} \left[n_\nu(n_\nu - 1) - \ell_\nu(\ell_\nu + 1) \right. \\ \left. + \frac{[(n_\mu - n_\nu)\zeta_\nu - (2n_\nu + 1)\zeta_\mu](n_\mu + n_\nu - 1)\zeta_\nu}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^2} \right] \Gamma\left(\frac{n_\mu + n_\nu - 1}{2}\right), \quad (\text{A.3})$$

- Energía de interacción núcleo-electrón

$$V_{\mu\nu} = -\delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu Z}{2(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{(n_\mu+n_\nu)/2}} \Gamma\left(\frac{n_\mu + n_\nu}{2}\right), \quad (\text{A.4})$$

- Traslapo

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu}{2(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{(n_\mu+n_\nu+1)/2}} \Gamma\left(\frac{n_\mu + n_\nu + 1}{2}\right), \quad (\text{A.5})$$

Importante: La función $\Gamma(n)$ representa a la función gamma, debido a las características del argumento de esta función en los elementos de matriz, la siguiente relación resulta fundamental[1]

$$\Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \begin{cases} \left(\frac{n}{2} - 1\right)! & n = 2, 4, 6, \dots \\ \frac{(n-1)!\sqrt{\pi}}{2^{n-1} \left(\frac{n-1}{2}\right)!} & n = 1, 3, 5, \dots \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Átomo confinado por paredes penetrables

Los potenciales correspondientes a un pozo de altura finita, un dieléctrico continuo y un oscilador armónico isotrópico, permiten que tanto la función de onda como la densidad electrónica se extiendan en la región fuera de la cavidad ($r > r_0$), debido a esta característica se dice que estos potenciales constituyen un confinamiento de paredes penetrables. En estos casos, el uso de GTOs como funciones de base, mantiene a los elementos de matriz (A.3) y (A.5) completamente invariantes.

Dentro de la cavidad el potencial corresponde únicamente a la interacción núcleo-electrón que en este caso queda de la siguiente manera:

$$V_{\mu\nu} = -\delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu Z}{2(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{(n_\mu+n_\nu)/2}} \gamma\left(\frac{n_\mu + n_\nu}{2}, (\zeta_\mu + \zeta_\nu)r_0^2\right), \quad (\text{A.7})$$

siendo $\gamma(a, x)$ la función gamma incompleta inferior[1].

Fuera de la cavidad, surgen los siguientes casos como consecuencia de sustituir la definición (A.1) en la ecuación (4.17)

- Pozo de altura finita, $V_c = U_0$

$$V_{\mu\nu}^{(\text{conf})} = \delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu U_0}{2(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{(n_\mu+n_\nu+1)/2}} \Gamma\left(\frac{n_\mu + n_\nu + 1}{2}, (\zeta_\mu + \zeta_\nu)r_0^2\right). \quad (\text{A.8})$$

- Dieléctrico continuo, $V_c = -\frac{Z}{\epsilon r}$

$$V_{\mu\nu}^{(\text{conf})} = -\delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu Z \epsilon^{-1}}{2(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{(n_\mu+n_\nu)/2}} \Gamma\left(\frac{n_\mu + n_\nu}{2}, (\zeta_\mu + \zeta_\nu)r_0^2\right). \quad (\text{A.9})$$

- Oscilador armónico isotrópico, $V_c = -\frac{1}{2}\omega_0^2 r^2$

$$V_{\mu\nu}^{(\text{conf})} = \delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu \omega_0^2}{4(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{(n_\mu+n_\nu+3)/2}} \Gamma\left(\frac{n_\mu + n_\nu + 3}{2}, (\zeta_\mu + \zeta_\nu)r_0^2\right), \quad (\text{A.10})$$

donde $\Gamma(a, x)$ respresenta la función gamma incompleta superior[1].

Átomo confinado por paredes impenetrables

En este caso, el potencial de confinamiento está conformado por un pozo de altura infinita, de esta manera, ni la función de onda, ni la densidad electrónica se pueden extender en la región fuera de la cavidad y en consecuencia se dice que este confinamiento constituye paredes impenetrables. Para satisfacer estas condiciones a la frontera es necesario incluir en las funciones de base una función de corte $\mathcal{F}(r)$. Por lo tanto, para abordar este tipo de confinamiento con GTOs se tiene:

$$R_\mu^{\text{GTO-i}}(r) = R_\mu^{\text{GTO}}(r)\mathcal{F}(r) = N_\mu r^{n_\mu-1} e^{-\zeta_\mu r^2} \left(1 - \frac{r}{r_0}\right), \quad (\text{A.11})$$

la inclusión de la función de corte trae consigo las siguientes modificaciones. En el caso de la constante de normalización, N_μ , esta queda definida de la siguiente manera

$$N_\mu = \left[2(2\zeta_\mu)^{n_\mu+1/2}\right]^{\frac{1}{2}} \left[\left(1 + \frac{2n_\mu + 1}{4\zeta_\mu r_0^2}\right) \gamma\left(n_\mu + \frac{1}{2}, 2\zeta_\mu r_0^2\right) - \left(\frac{2}{\zeta_\mu r_0^2}\right)^{\frac{1}{2}} n_\mu! \left(1 - e^{-2\zeta_\mu r_0^2} \sum_{\kappa=0}^{n_\mu} \frac{(2\zeta_\mu r_0^2)^\kappa}{\kappa!} - \frac{(2\zeta_\mu)^{n_\mu-1/2} r_0^{2n_\mu-1}}{e^{2\zeta_\mu r_0^2}}\right)^{-\frac{1}{2}}\right]. \quad (\text{A.12})$$

Para cada uno de los elementos de matriz, se tiene

- Energía cinética

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu}^{(\text{in})} = & -\delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu}{4\beta^{(\alpha-1)/2}} \left[\frac{4}{\beta^3} \left(\frac{\zeta_\nu}{r_0}\right)^2 \gamma\left(\frac{\alpha+5}{2}, x\right) - \frac{8\zeta_\nu^2}{\beta^{3/2}r_0} \gamma\left(\frac{\alpha+4}{2}, x\right) \right. \\ & + \left(4\zeta_\nu^2 - \frac{2\zeta_\nu(2n_\nu+3)}{r_0^2}\right) \frac{1}{\beta^2} \gamma\left(\frac{\alpha+3}{2}, x\right) + \frac{8\zeta_\nu(n_\nu+1)}{\beta^{3/2}r_0} \gamma\left(\frac{\alpha+2}{2}, x\right) \\ & + \frac{1}{\beta} \left(\frac{n_\nu(n_\nu+1) - \ell_\nu(\ell_\nu+1)}{r_0^2} - 2\zeta_\nu(2n_\nu+1)\right) \gamma\left(\frac{\alpha+1}{2}, x\right) \\ & \left. + \frac{2[\ell_\nu(\ell_\nu+1) - n_\nu^2]}{\beta^{1/2}r_0} \gamma\left(\frac{\alpha}{2}, x\right) + [n_\nu(n_\nu-1) - \ell_\nu(\ell_\nu+1)] \gamma\left(\frac{\alpha-1}{2}, x\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

- Energía de interacción núcleo-electrón

$$V_{\mu\nu} = -\delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu Z}{2\beta^{\alpha/2}} \left[\gamma\left(\frac{\alpha}{2}, x\right) - \frac{2}{\beta^{1/2}r_0} \gamma\left(\frac{\alpha+1}{2}, x\right) + \frac{1}{\beta r_0^2} \gamma\left(\frac{\alpha+2}{2}, x\right) \right] \quad (\text{A.14})$$

- Traslape

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\ell_\mu\ell_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu}{2\beta^{(\alpha+1)/2}} \left[\gamma\left(\frac{\alpha+1}{2}, x\right) - \frac{2}{\beta^{1/2}r_0} \gamma\left(\frac{\alpha+2}{2}, x\right) + \frac{1}{\beta r_0^2} \gamma\left(\frac{\alpha+3}{2}, x\right) \right] \quad (\text{A.15})$$

Para simplificar un poco la notación se han utilizado las siguientes definiciones

$$\beta = \zeta_\mu + \zeta_\nu \quad (\text{A.16})$$

$$\alpha = n_\mu + n_\nu \quad (\text{A.17})$$

$$x = (\zeta_\mu + \zeta_\nu)r_0^2 \quad (\text{A.18})$$

Con la finalidad de volver los cálculos eficientes, fueron utilizadas relaciones de recurrencia del tipo:

$$\gamma(s+1, x) = s\gamma(s, x) - x^s e^{-x} \quad (\text{A.19})$$

de manera que los elementos de matriz tales como $T_{\mu\nu}^{(\text{in})}$ pasan de depender de siete integrales a únicamente dos.

Merece la pena mencionar que en todos los casos, en el límite en el que $r_0 \rightarrow \infty$, todos los elementos de matriz quedan idénticos a los correspondientes al átomo libre. Así mismo, los elementos (A.3 - A.10) han sido reportados y pueden ser consultados en el siguiente título:

- M.-A. Martínez-Sánchez, R. Vargas and J. Garza, *Asymptotic Behavior: An Overview, Chapter 3: Asymptotic behavior for the hydrogen atom confined by different potentials* Nova Science, New York, 2020.

En dicha contribución, los elementos de matriz correspondientes al confinamiento por paredes impenetrables sólo son mencionados, por lo tanto, con la intención de no dar cabida a ningún cabo suelto, en este apéndice se incluyen de manera explícita.

Apéndice B

Soluciones de la ecuación de Kummer

En el capítulo 3 se presenta la solución analítica de la ecuación de Schrödinger asociada al átomo de hidrógeno confinado por cuatro potenciales distintos. Así mismo, se muestran detalladamente las transformaciones que conducen a la ecuación de Kummer para cada uno de los potenciales penetrables considerados en este estudio (pozo de altura finita, dieléctrico continuo y oscilador armónico isótropo). Sin embargo, en ese capítulo no se presenta una discusión detallada acerca de los criterios para la elección de la solución en cada caso. Este apéndice tiene como finalidad mostrar de manera explícita dichos criterios. Partimos de nuestra ecuación de trabajo, la ecuación de Kummer

$$\left[x \frac{d^2}{dx^2} + (b-x) \frac{d}{dx} - a \right] f(x) = 0, \quad (\text{B.1})$$

cuyas soluciones linealmente independientes son

- Función hipergeométrica confluyente de primer tipo

$$M(a, b, x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(a)_s x^s}{(b)_s s!} \quad (\text{B.2})$$

con $(a)_0 = 1$, y

$$(a)_s = a(a+1)(a+2)\dots(a+s-1), \quad (\text{B.3})$$

- Función hipergeométrica confluyente de segundo tipo

$$U(a, b, x) = \frac{\pi}{\sin(\pi b)} \left[\frac{M(a, b, x)}{\Gamma(1+a-b)\Gamma(b)} - x^{1-b} \frac{M(1+a-b, 2-b, x)}{\Gamma(a)\Gamma(2-b)} \right] \quad (\text{B.4})$$

Confinamiento por un pozo de altura finita

Una vez que se han especificado ambas soluciones de la ecuación de Kummer, vamos a proceder con el análisis para cada potencial de confinamiento. Comenzamos con el caso correspondiente al confinamiento por un pozo de altura finita. En el capítulo 3 encontramos que $a = -\ell$ y $b = -2\ell$, donde ℓ representa el número cuántico de momento angular, mismo

que puede tomar los siguientes valores, $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$. Ciertamente para el estado fundamental ($n = 1, \ell = 0$), los parámetros $a = b = 0$. En este caso, la función $U(0, 0, x)$ tiene una divergencia en el coeficiente $\pi/\sin(\pi b) = \pi/0 = \infty$. Ahora bien, para estados con $\ell > 0$, tanto a como b son números enteros negativos con $|b| > |a|$, en esa situación la función $U(a, b, x)$ no está bien definida[1]. Por lo tanto, la función $M(a, b, x)$ es la única opción disponible para nuestro problema,

$$M(-\ell, -2\ell, x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-\ell)_s}{(-2\ell)_s} \frac{x^s}{s!} \quad (\text{B.5})$$

Esta serie infinita se reduce a un polinomio de grado ℓ , es decir, $M(-\ell, -2\ell, x) = P_\ell(x)$. Los términos para $s = \ell + 1, \ell + 2, \dots$ son cero. Para verificar lo anterior, tomemos por ejemplo $\ell = 2$, en este caso se tiene lo siguiente

$$\begin{aligned} M(-2, -4, x) &= \frac{(-2)_0 x^0}{(-4)_0 (0!)} + \frac{(-2)_1 x^1}{(-4)_1 (1!)} + \frac{(-2)_2 x^2}{(-4)_2 (2!)} + \frac{(-2)_3 x^3}{(-4)_3 (3!)} + \dots \\ &= 1 + \frac{(-2)x}{(-4)(1!)} + \frac{(-2)(-2+1)x^2}{(-4)(-4+1)(2!)} + \frac{(-2)(-2+1)(-2+2)x^3}{(-4)(-4+1)(-4+2)(3!)} + \dots \\ &= 1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{12}x^2 \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

A partir de este ejemplo sencillo, se hace evidente que todos los términos hasta $s = \ell = 2$ prevalecen y los términos restantes donde $s > 2$, el factor $(-2 + 2) = 0$, estará presente en todos ellos, lo que provoca su desaparición. Ciertamente en la región asintótica, para estados con $\ell > 0$, la función $P_\ell(r) \rightarrow \infty$, sin embargo, el factor $e^{-\kappa r}$ que conforma la solución $R_{\text{fnt}}(r) = B_{\text{fnt}} r^{-\ell-1} e^{-\kappa r} P_\ell(r)$ para un confinamiento por paredes finitas, asegura que sea una función bien comportada y cuadráticamente integrable.

Confinamiento por un dieléctrico continuo

Continuamos la discusión con el dieléctrico continuo, donde

$$a = \ell + 1 - \frac{Z}{\epsilon\sqrt{-2\xi}}$$

y

$$b = 2(\ell + 1)$$

A diferencia del potencial finito, los parámetros a y b son positivos y mayores que cero, sin embargo, aquí b es entero y a es racional. En este caso, resulta intuitivo seguir un procedimiento similar al átomo de hidrógeno libre. En ese tenor, la solución corresponde a la serie $M(a, b, x)$, truncada en el elemento $s = j$, de modo que el resto de los términos $j + 1, j + 2, \dots$ sean cero, lo que da como resultado la siguiente igualdad

$$a + j = \ell + 1 - \frac{Z}{\epsilon\sqrt{-2\xi}} + j = 0. \quad (\text{B.7})$$

Reordenando se consigue una ecuación similar a la del átomo de hidrógeno libre,

$$j + \ell + 1 = \frac{Z}{\epsilon\sqrt{-2\xi}} \quad (\text{B.8})$$

De hecho, esta última relación es idéntica a la del hidrógeno cuando $\epsilon = 1$. Los enteros $j + \ell + 1 = n$, se agrupan en una constante, donde $n = 1, 2, 3, \dots$. Por lo tanto se obtiene una expresión para la energía

$$\xi = -\frac{Z^2}{2n^2\epsilon^2} \quad (\text{B.9})$$

En esta expresión se hace evidente que la energía no depende del radio de confinamiento r_0 , y únicamente depende de la constante dieléctrica del medio ϵ . Hasta este punto, solo resta empatar la soluciones dentro y fuera de la cavidad y llevar a cabo la búsqueda del radio de confinamiento. A manera de ejemplo, vamos a considerar el estado fundamental ($n = 1, \ell = 0$). En este caso $M(a, b, x) = 1$, $R_{\text{in}}(r) = A\Phi(r)$ y $R_{\text{dlc}}(r) = Be^{-Zr/\epsilon}$. De las condiciones de continuidad (3.47), (3.48) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Phi'(r_0) + \frac{Z}{\epsilon}\Phi(r_0) = 0 \quad (\text{B.10})$$

A partir de esta ecuación y fijando los parámetros Z , n y ℓ , se puede proceder de dos formas

- Especificar la energía ξ (lo que implica establecer ϵ también) y realizar la búsqueda del radio de confinamiento r_0 .
- Especificar el radio de confinamiento r_0 y realizar la búsqueda de la energía ξ (lo que implica encontrar ϵ).

El procedimiento expuesto anteriormente conduce a una limitación muy importante, de acuerdo con la ecuación (B.9), la energía no depende de r_0 . esto tiene como consecuencia que al definir los parámetros Z , n , y ϵ , la energía queda completamente especificada, y esto conduce a un radio de confinamiento particular, de manera que no es posible, por ejemplo, mantener fija la constante dieléctrica y llevar a cabo un barrido para la obtención del espectro energético en función de r_0 , de la misma forma en que se procede con el pozo de potencial finito donde se deja fijo U_0 y se obtiene la energía en función del radio de confinamiento.

Para evitar esta limitación, la solución apropiada es la función $U(a, b, x)$, debido a que el parámetro b en este caso es un número entero positivo, esta función adquiere la siguiente forma:

$$U(a, n+1, x) = \frac{(-1)^{n+1}}{n!\Gamma(a-n)} \left[M(a, n+1, x)\text{Ln}(z) + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(a)_r x^r}{(n+1)_r r!} [\psi(a+r) - \psi(1+r) - \psi(1+n+r)] \right] + \frac{(n-1)!}{\Gamma(a)} x^{-n} M(a-n, 1-n, x)_n \quad (\text{B.11})$$

en este caso ψ representa la función digamma

$$\psi(a) = \frac{d}{da} \text{Ln}[\Gamma(a)] = \frac{\Gamma'(a)}{\Gamma(a)}. \quad (\text{B.12})$$

El comportamiento asintótico de $U(a, b, x) \rightarrow x^{-a}$, garantiza que la solución sea bien comportada y cuadráticamente integrable. Nota: un procedimiento similar sucede con el potencial asociado al oscilador armónico isótropo. Argumentos similares implican que la solución apropiada para ese caso también sea la función $U(a, b, x)$.

Bibliografía

- [1] M. ABRAMOWITZ AND I. A. STEGUN, *Handbook of Mathematical Functions: With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Dover, New York, 9a ed., 1970.
- [2] C. ADAMO AND V. BARONE, *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model*, *The Journal of Chemical Physics*, 110 (1999), pp. 6158–6170.
- [3] N. AQUINO, G. CAMPOY, AND H. E. MONTGOMERY JR., *Highly accurate solutions for the confined hydrogen atom*, *International Journal of Quantum Chemistry*, 107 (2007), pp. 1548 – 1558.
- [4] A. D. BECKE, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, *Phys. Rev. A*, 38 (1988), pp. 3098–3100.
- [5] L. BÁNYAI AND S. W. KOCH, *Semiconductor Quantum Dots*, WORLD SCIENTIFIC, 1993.
- [6] J. P. CONNERADE, V. K. DOLMATOV, P. A. LAKSHMI, AND S. T. MANSON, *Electron structure of endohedrally confined atoms: atomic hydrogen in an attractive shell*, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32 (1999), pp. L239–L245.
- [7] P. DEBYE AND E. HÜCKEL, *The theory of electrolytes 1. freezing point depression and related phenomena*, *Phys. Z*, 24 (1923), pp. 185 – 206.
- [8] P. A. M. DIRAC, *Note on exchange phenomena in the thomas atom*, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26 (1930), p. 376–385.
- [9] R. DOVESI, R. ORLANDO, A. ERBA, C. M. ZICOVICH-WILSON, B. CIVALLERI, S. CASASSA, L. MASCHIO, M. FERRABONE, M. DE LA PIERRE, P. D’ARCO, Y. NOËL, M. CAUSÀ, M. RÉRAT, AND B. KIRTMAN, *Crystal14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids*, *International Journal of Quantum Chemistry*, 114 (2014), pp. 1287 – 1317.
- [10] J.-D. FAIRES AND R.-L. BURDEN, *Numerical Methods*, Brooks Cole, 3ra ed., 2002.
- [11] C. FROESE FISCHER, *The Hartree-Fock method for atoms. A numerical approach*, Wiley, 1a ed., 1977.
- [12] R. G. PARR AND W. YANG, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications, New York, 1a ed., 1989.

- [13] J. GARZA, J. M. HERNÁNDEZ-PÉREZ, J.-Z. RAMÍREZ, AND R. VARGAS, *Basis set effects on the hartree-fock description of confined many-electron atoms*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 45 (2011), p. 015002.
- [14] J. L. GÁZQUEZ, A. VELA, AND M. GALVÁN, *Behavior of the chemical potential of neutral atoms in the limit of large nuclear charge*, Phys. Rev. Lett., 56 (1986), pp. 2606–2609.
- [15] R. J. GOLDSTON AND P. H. RUTHERFORD, *Introduction to Plasma Physics*, Bristol, UK ; Philadelphia : Institute of Physics Pub., 1a ed., 1995.
- [16] J. GORECKI AND W. B. BROWN, *Padded-box model for the effect of pressure on helium*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics., 21 (1987), pp. 403 – 410.
- [17] W. GREINER, *Quantum Mechanics an introduction.*, Springer, 4a ed., 2001.
- [18] S. HUZINAGA, *Gaussian-type functions for polyatomic systems. i*, The Journal of Chemical Physics, 42 (1965), pp. 1293 – 1302.
- [19] S. IVANOV, K. BURKE, AND M. LEVY, *Exact high-density limit of correlation potential for two-electron density*, The Journal of Chemical Physics, 110 (1999), pp. 10262 – 10268.
- [20] J. JORTNER AND C. COULSON, *Environmental effects on atomic energy levels*, Molecular Physics, 4 (1961), pp. 451 – 464.
- [21] Z. KANG TANG, Y. NOZUE, AND T. GOTO, *Quantum size effect on the excited state of hgi₂, pbi₂ and bii₃ clusters and molecules in zeolite lta*, Journal of the Physical Society of Japan, 61 (1992), pp. 2943 – 2950.
- [22] T. KOGA, S. WATANABE, K. KANAYAMA, R. YASUDA, AND A. J. THAKKAR, *Improved roothaan-hartree-fock wave functions for atoms and ions with $n \leq 54$* , The Journal of Chemical Physics, 103 (1995), pp. 3000–3005.
- [23] I. N. LEVINE, *Química Cuántica.*, Pearson Education, Madrid, 5a ed., 2001.
- [24] E. LEY-KOO AND S. RUBINSTEIN, *The hydrogen atom within spherical boxes with penetrable walls*, The Journal of Chemical Physics, 71 (1979), pp. 351 – 357.
- [25] E. V. LUDEÑA, *Scf hartree-fock calculations of ground state wavefunctions of compressed atoms*, The Journal of Chemical Physics, 69 (1978), pp. 1770 – 1775.
- [26] M.-A. MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M. RODRIGUEZ-BAUTISTA, R. VARGAS, AND J. GARZA, *Solution of the kohn-sham equations for many-electron atoms confined by penetrable walls*, Theoretical Chemistry Accounts, 135 (2016), p. 207.
- [27] D. A. MCQUARRIE, *Quantum Chemistry*, University science books, California, 2a ed., 2008.
- [28] A. MICHELS, J. DE BOER, AND A. BIJL, *Remarks concerning molecular interaction and their influence on the polarisability*, Physica, 4 (1937), pp. 981 – 994.
- [29] J. P. PERDEW, K. BURKE, AND M. ERNZERHOF, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett., 77 (1996), pp. 3865–3868.

- [30] Y. Y. QI, J. G. WANG, AND R. K. JANEV, *Photoionization of hydrogen-like ions in dense quantum plasmas*, *Physics of Plasmas*, 24 (2017), p. 062110.
- [31] W. RESEARCH, *Mathematica versión 11.2.0.0*, 2019.
- [32] M. RODRIGUEZ-BAUTISTA, C. DÍAZ-GARCÍA, A. M. NAVARRETE-LÓPEZ, R. VARGAS, AND J. GARZA, *Roothaan's approach to solve the hartree-fock equations for atoms confined by soft walls: Basis set with correct asymptotic behavior*, *The Journal of Chemical Physics*, 143 (2015), p. 034103.
- [33] M. RODRIGUEZ-BAUTISTA, R. VARGAS, N. AQUINO, AND J. GARZA, *Electron-density delocalization in many-electron atoms confined by penetrable walls: A hartree-fock study*, *International Journal of Quantum Chemistry*, 118 (2018), p. e25571.
- [34] T. SAKO AND G. H. F. DIERCKSEN, *Confined quantum systems: dipole polarizability of the two-electron quantum dot, the hydrogen negative ion and the helium atom*, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.*, 36 (2003), pp. 3743 – 3759.
- [35] J. J. SAKURAI AND J. NAPOLITANO, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, New York, 2a ed., 1994.
- [36] A. SCHÄFER, H. HORN, AND R. AHLRICHS, *Fully optimized contracted gaussian basis sets for atoms li to kr*, *The Journal of Chemical Physics*, 97 (1992), pp. 2571 – 2577.
- [37] G. E. SCUSERIA AND V. N. STAROVEROV, *Chapter 24 - Progress in the development of exchange-correlation functionals*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [38] C. E. SHANNON, *A mathematical theory of communication*, *Bell System Technical Journal*, 27 (1948), pp. 379 – 423.
- [39] A. SZABO AND N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, 1a ed., 1996.
- [40] M. TAUT, *Two electrons in an external oscillator potential: Particular analytic solutions of a coulomb correlation problem*, *Physical Review A*, 48 (1993), pp. 3561 – 3566.
- [41] M. VALIEV, E. BYLASKA, N. GOVIND, K. KOWALSKI, T. STRAATSMA, H. VAN DAM, D. WANG, J. NIEPLOCHA, E. APRA, T. WINDUS, AND W. DE JONG, *Nwchem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations*, *Computer Physics Communications*, 181 (2010), pp. 1477 – 1489.
- [42] D. E. WOON AND T. H. DUNNING, *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. iv. calculation of static electrical response properties*, *The Journal of Chemical Physics*, 100 (1994), pp. 2975–2988.

Publicaciones



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

Research paper

Exact solution for the hydrogen atom confined by a dielectric continuum and the correct basis set to study many-electron atoms under similar confinements

Michael-Adán Martínez-Sánchez^a, Norberto Aquino^b, Rubicelia Vargas^a, Jorge Garza^{a,*}^a División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 Iztapalapa, México City, Mexico^b División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 Iztapalapa, México City, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 September 2017
In final form 16 October 2017
Available online 17 October 2017

Keywords:

Confined atoms
Dielectric continuum
Exact solution
Hartree-Fock
Basis set

ABSTRACT

The Schrödinger equation associated to the hydrogen atom confined by a dielectric continuum is solved exactly and suggests the appropriate basis set to be used when an atom is immersed in a dielectric continuum. Exact results show that this kind of confinement spread the electron density, which is confirmed through the Shannon entropy. The basis set suggested by the exact results is similar to Slater type orbitals and it was applied on two-electron atoms, where the H^{-} ion ejects one electron for moderate confinements for distances much larger than those commonly used to generate cavities in solvent models.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Confinement effects have been quite relevant for the study of many systems [1,2]. In particular, such models are used to mimic the environment of atoms and molecules constrained spatially. On this line, for a long time solvent effects over electronic systems have been simulated by enclosing atoms or molecules within cavities of a dielectric continuum [3,4]. From the beginning, this model was recognized as a confinement model by Jortner and Coulson [5,6], with an atom under the action of the potential

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + V^{pol}(r), \quad (1)$$

where V^{pol} involves the polarization of the medium, which is related to the penetration of the wave-function (ψ) in the medium, evaluated as

$$Q(r_0) = \int_{r_0}^{\infty} dr r^2 |\psi(r)|^2. \quad (2)$$

In Eqs. (1) and (2), Z represents the atomic number and r_0 the radius of a sphere, which defines the cavity of the confinement. Jortner and Coulson used the ground state wave-function of the

hydrogen atom and this was used in the solution of the corresponding Schrödinger equation. Very recently, García et al. have reported strong arguments related to the asymptotic behavior involved with the wave-function when a dielectric continuum is present [7–9]. The main concerns of these authors are related to the basis sets used to represent Hartree-Fock or Kohn-Sham orbitals, because in principle, such basis sets have no information about the asymptotic behavior imposed by a dielectric continuum. Thus, they propose to use explicitly this information to build basis sets. Unfortunately, in their proposal these authors used functions related to the impenetrable confinement model [10–13], which is not appropriate in many cases.

The confinement considered in this article is related with the potential

$$v(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & \text{for } r < r_0, \\ -\frac{Z}{\epsilon r} & \text{for } r \geq r_0, \end{cases} \quad (3)$$

where ϵ represents the relative permittivity. Naturally, this is not the potential defined by Jortner and Coulson since the polarization is not involved and consequently it gives only the confinement effects over the electronic structure. On this line, Ley-Koo and Rubinstein solved exactly the Schrödinger equation for the hydrogen atom confined by a constant potential (U_0) [14], which differs

* Corresponding author.

E-mail address: jgo@xanum.uam.mx (J. Garza).

from Eq. (3) for $r > r_0$ with $v(r) = U_0$. For this case, the asymptotic behavior of the wave-function, ψ , has the form

$$\psi \approx r^{-l-1} e^{-\sqrt{-2\xi}r}, \quad (4)$$

where l is the quantum number related to the orbital angular moment and ξ is the energy of the system. From here, clearly the asymptotic behavior of a wave function immersed in a constant potential is not the same than that presented by Slater type orbitals (STO). This conclusion drove Rodríguez-Bautista et al. to build a new basis set for atoms confined by a constant potential [15] and they showed that basis sets with information related to the correct asymptotic behavior give better results than those basis sets designed for free atoms [15,16], which is in agreement with García.

From Eq. (3), it is clear that in the limit $\epsilon \rightarrow \infty$, we have a constant potential equal to zero from $r \geq r_0$, which suggests that a basis set build with similar functions to Eq. (4) are adequate to solve the Schrödinger equation associated to the potential of Eq. (3). Thus, the aim of this report is the exact solution of the Schrödinger equation with the potential defined in Eq. (3), for one-electron systems. From here we use a basis set built with functions suggested by the analytical solution of one-electron atoms to solve the Hartree–Fock equations for many-electron atoms. In our best of knowledge, in this article we present for first time results related to the exact solution for this kind of confinement.

2. Exact solution for one-electron atoms immersed in a dielectric continuum

The target is the solution of the equation

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = \xi\psi(\mathbf{r}), \quad (5)$$

with $v(\mathbf{r})$ defined in Eq. (3). By the nature of the potential, the wave-function is written as

$$\psi(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi)R(r), \quad (6)$$

with Y_{lm} as the spherical harmonic functions. Thus, the radial part, $R^{int}(r)$ for the inner region ($r < r_0$) is obtained from

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r}\right]R^{int}(r) = \xi R^{int}(r). \quad (7)$$

For this case, the following scaling is used

$$r = \frac{v}{Z}x, \quad (8)$$

to obtain

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2}{x}\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + \frac{2v}{x} + \frac{2v^2\xi}{Z^2}\right]R_{v,\ell}^{int}(x) = 0. \quad (9)$$

The constant v is such that

$$v^2 = \begin{cases} -Z^2/2\xi & \xi < 0 \\ Z^2/2\xi & \xi > 0. \end{cases} \quad (10)$$

In this way v is always real. From this definition, Eq. (9) can be written as

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2}{x}\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + \frac{2v}{x} \pm 1\right]R_{v,\ell}^{int}(x) = 0, \quad (11)$$

where \pm indicates positive or negative energies. For this region, the solution is proposed as

$$R_{v,\ell}^{int}(x) = A_{v,\ell}x^\ell\Phi_{v,\ell}(x), \quad (12)$$

with $A_{v,\ell}$ as a normalization constant. Thus, $\Phi_{v,\ell}(x)$ must satisfy

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2\ell+2}{x}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{2v}{x} \pm 1\right]\Phi_{v,\ell}(x) = 0. \quad (13)$$

It is convenient that

$$\Phi_{v,\ell}(x) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i^{(\ell)} x^i, \quad (14)$$

which gives

$$c_{i+2}^{(\ell)} = -\frac{2vc_{i+1}^{(\ell)} \pm c_i^{(\ell)}}{(i+2)(i+2\ell+3)}, \quad (15)$$

and

$$c_1^{(\ell)} = -\frac{v}{\ell+1}c_0^{(\ell)}. \quad (16)$$

For the first coefficient, $c_0^{(\ell)} = 1$, which is arbitrary without important consequences because the normalization is imposed over $A_{v,\ell}$.

The solution for the external region ($r \geq r_0$) is obtained from the equation

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r}\right]R^{ext}(r) = \xi R^{ext}(r). \quad (17)$$

For this case, it is adequate to use the scaling

$$r = \frac{\epsilon\alpha}{Z}y, \quad (18)$$

such that

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{2}{y}\frac{\partial}{\partial y} - \frac{\ell(\ell+1)}{y^2} + \frac{2\alpha}{y} + \frac{2\epsilon^2\alpha^2\xi}{Z^2}\right]R_{\alpha,\ell}^{ext}(y) = 0. \quad (19)$$

For bounded states ($\xi < 0$), α must be

$$\alpha^2 = -\frac{Z^2}{2\epsilon^2\xi} = \frac{v^2}{\epsilon^2}, \quad (20)$$

which gives as result the equation

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{2}{y}\frac{\partial}{\partial y} - \frac{\ell(\ell+1)}{y^2} + \frac{2\alpha}{y} - 1\right]R_{\alpha,\ell}^{ext}(y) = 0. \quad (21)$$

In the asymptotic region, it is found that

$$R_{\alpha,\ell}^{ext}(y) = B_{\alpha,\ell}e^{-y}g_{\alpha,\ell}(y). \quad (22)$$

In this solution, $g_{\alpha,\ell}(y)$ must satisfy

$$\left[y^2\frac{\partial^2}{\partial y^2} + (2y-2y^2)\frac{\partial}{\partial y} + 2(\alpha-1)y - \ell(\ell+1)\right]g_{\alpha,\ell}(y) = 0. \quad (23)$$

By using the Frobenius method [17], it is found that

$$g_{\alpha,\ell}(y) = y^\ell\gamma_{\alpha,\ell}(y), \quad (24)$$

where $\gamma_{\alpha,\ell}(y)$ is obtained from

$$\left[y\frac{\partial^2}{\partial y^2} + (2\ell+2-2y)\frac{\partial}{\partial y} + 2(\alpha-\ell-1)\right]\gamma_{\alpha,\ell}(y) = 0. \quad (25)$$

This is the Kummer equation, with $M(a, b, 2y)$ and $U(a, b, 2y)$ ($a = \ell + 1 - \alpha$ and $b = 2\ell + 2$) as solutions [18,19], which has been involved in the solution of problems related to the hydrogen atom [20]. To obtain the correct asymptotic behavior, the solution $U(a, b, 2y)$ must be used to give the equation

$$R_{\alpha,\ell}^{ext}(y) = B_{\alpha,\ell}y^\ell e^{-y}U(a, b, 2y). \quad (26)$$

The confinement radius and the normalization constants are obtained from the boundary conditions,

$$R_{v,\ell}^{int}(x_0) = R_{x,\ell}^{ext}(y_0), \quad (27)$$

$$\frac{1}{v} \left. \frac{\partial R_{v,\ell}^{int}(x)}{\partial x} \right|_{x=x_0} = \frac{1}{\epsilon \alpha} \left. \frac{\partial R_{x,\ell}^{ext}(y)}{\partial y} \right|_{y=y_0}. \quad (28)$$

By using the scaling definitions for inner and external regions it is found that $x = y$. The first boundary condition gives

$$B_{x,\ell} = A_{v,\ell} e^{\Phi_0} \left[\frac{\Phi_{v,\ell}(x_0)}{U(a, b, 2x_0)} \right], \quad (29)$$

and from the second boundary condition,

$$\Phi_{v,\ell}(x_0)U(a, b, 2x_0) + 2a\Phi_{v,\ell}(x_0)U(a+1, b+1, 2x_0) + \Phi_{v,\ell}(x_0)U(a, b, 2x_0) = 0. \quad (30)$$

The zero of this equation is used to obtain x_0 and therefore r_0 . Thus, r_0 is determined from Z, ℓ, ϵ and ξ . The number of terms, n_T , used for $\Phi_{v,\ell}(x)$ was fixed such that at $x = 0.2$ the function has changes less than 10^{-16} with regard to the function represented by $n_T - 1$ terms. We found that $n_T = 20$ is enough to obtain a good representation of $\Phi_{v,\ell}(x)$.

The most important conclusion obtained in this analysis is that the asymptotic behavior of the wave-function, when this is immersed in a dielectric medium goes as

$$R(r) \approx r^{\left(-1 + \frac{\xi}{\epsilon\sqrt{-2\xi}}\right)} e^{-\sqrt{-2\xi}r}, \quad (31)$$

which is different than that presented when the potential is a constant in the asymptotic region. Evidently, ξ controls the exponent behavior, in case that $\xi \approx 0$ then the wave-function will be extended through a large region of the dielectric continuum. Also, it is worth to note that the wave-function of the free hydrogen atom is reached when $\epsilon = 1$. Evidently, it is important the analysis of ξ as a function of ϵ and r_0 , since the dependence $\xi(\epsilon, r_0)$ is unknown.

2.1. Exact results for the hydrogen atom

The procedure outlined above was implemented in Mathematica v11.1 [21] and applied for $Z = 1$ with $\epsilon = 2.1, 2.5, 4.5, 10.0, 20.0$, and 80.0. The first value corresponds to the relative permittivity of Teflon®, and the last one corresponds to the water. Total energy (TE), and its corresponding r_0 are reported in Table 1 for some selected values of TE.

From this table, it is clear that the confinement has relevance for high values of ϵ , even for large confinement radii. In particular, for $\epsilon = 80.0$ there are appreciable differences between the free system and the atom squeezed under moderated confinements. This is also

evident in Fig. 1, where the curve corresponding to the water ($\epsilon = 80.0$) shows the highest change and the lowest change corresponds to $\epsilon = 2.1$ (Teflon). The dotted line in this figure represents the van der Waals radius of the hydrogen atom (2.3 a.u.), which is used in solvent models to build a sphere within a dielectric continuum.[6] Over this r_0 , there is an important energy difference between $\epsilon = 2.1$ and $\epsilon = 80.0$, in fact, such a difference is increased for smaller radii. Thus, an atom confined by a dielectric continuum, with a large relative permittivity, will suffer significant changes on the total energy in relation to the non-constrained situation. In this work, the electron density evaluated at the origin, ρ_0 , is used to explore the impact of the confinement on the electronic structure. In Fig. 2, this property presents important changes for different confinement radii. From this figure, it is evident that when the atom starts to be confined (large r_0) the spatial restrictions increase ρ_0 and this behavior does not depend on the relative permittivity. However, this property reaches a maximum and then it goes down for small confinement radii. In fact, this property reaches the zero. This behavior is quite similar to that presented by a constant potential, like that studied by Ley-Koo and Rubinstein [14].

For many-electron atoms, Rodriguez-Bautista et al. found that a confinement imposed by a constant potential, the electron density is spread out over a vast region [15]. This observation must be mapped on the penetration of the wave-function in the dielectric continuum from Eq. (2). This quantity, in percent, is depicted in Fig. 3, where it is evident the impact of ϵ . For moderate confinements, the penetration is less pronounced for high values of ϵ . For example, if $r_0 = 2.3$ a.u. then the wave-function penetrates in a bigger percent in Teflon than in water because $Q_{Teflon}(2.3) > Q_{Water}(2.3)$. However, for strong confinements (small r_0) the penetration grows up rapidly for higher ϵ and this is attenuated for smaller relative permittivity.

Fig. 4 shows the Shannon entropy [22] in configuration space, for the hydrogen atom confined by a dielectric continuum. In principle, this quantity gives an idea about the delocalization of the electron density. For all relative permittivity values considered in this article, the Shannon entropy is reduced when the atom starts to be confined and there is one r_0 where this quantity shows a minimum. The position of the minimum depends on the potential imposed by ϵ , the bigger ϵ , the deeper minimum. If the confinement is increased on the atom, then the Shannon entropy is increased and such behavior is more pronounced for high values of ϵ . These results are similar to those found for hydrogen atom confined by soft walls, where the Shannon entropy presents a minimum for particular values of r_0 [23]. Also, this result is contrary to that observed for the hydrogen atom confined by an impenetrable potential, where the Shannon entropy always decreases [24]. Thus,

Table 1
Total energy for the hydrogen atom confined by a dielectric continuum.

TE (a.u.)	ϵ					
	2.1	2.5	4.5	10.0	20.0	80.0
-0.1200	0.229300937723	0.536233858817	0.815462253026	0.924051613684	0.959521204534	0.983654853230
-0.1400	0.422102246046	0.620062877409	0.860972024524	0.962316092763	0.996015686490	1.019086006617
-0.1600	0.531464497540	0.688908768788	0.905230956896	1.000960774851	1.033222312126	1.055414259223
-0.1800	0.615513180611	0.750437337836	0.949313739927	1.040525213465	1.071587431729	1.093037374086
-0.2000	0.688054889125	0.808324937615	0.994018964092	1.081492515176	1.111534778414	1.132347270819
-0.2500	0.851034106380	0.949729664324	1.112880865644	1.193271264423	1.221315096938	1.240863068448
-0.3000	1.015459177740	1.102031031035	1.250670090846	1.326034024227	1.352613860483	1.371224866368
-0.3500	1.206173409012	1.284826687517	1.423260770325	1.494902484642	1.520382977368	1.538287909230
-0.4000	1.459640066488	1.532694756089	1.663654903775	1.732537855885	1.757210474756	1.774600912942
-0.4500	1.880215596603	1.949208596465	2.074857861098	2.141942309052	2.166136090110	2.183241319295
-0.4600	2.014488640829	2.082854980700	2.207793774730	2.274731266232	2.298912817753	2.316022667888
-0.4700	2.187349974261	2.255235685251	2.379829259343	2.446887193428	2.471168653913	2.488368045209
-0.4800	2.431601942049	2.499610354805	2.625455098178	2.693843567181	2.718739639304	2.736420895590
-0.4900	2.874236224663	2.952589085923	3.112017839532	3.215772458382	3.260992294924	3.298453011398

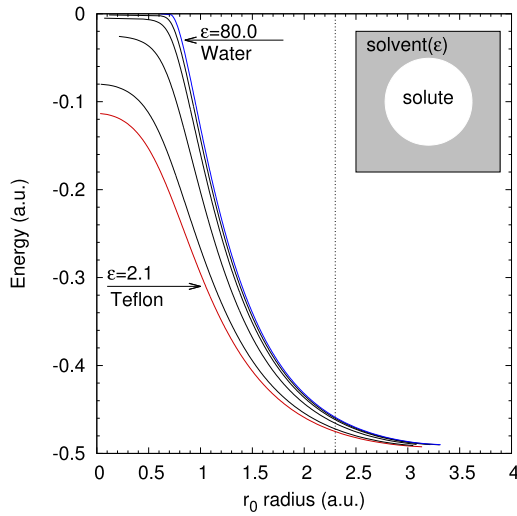


Fig. 1. Total energy as a function of the confinement radius for the hydrogen atom. Vertical dotted line indicates the hydrogen van der Waals radius.

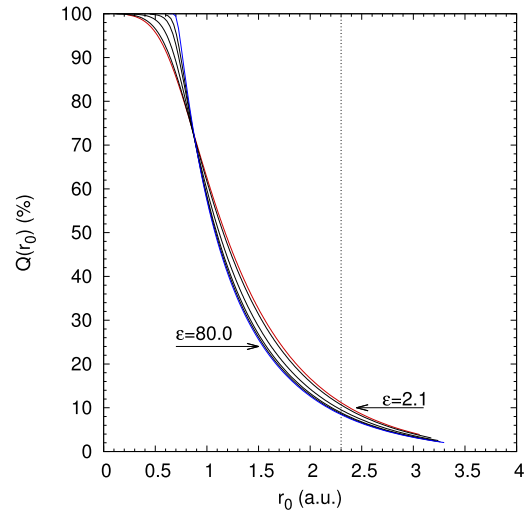


Fig. 3. Charge obtained in the dielectric continuum.

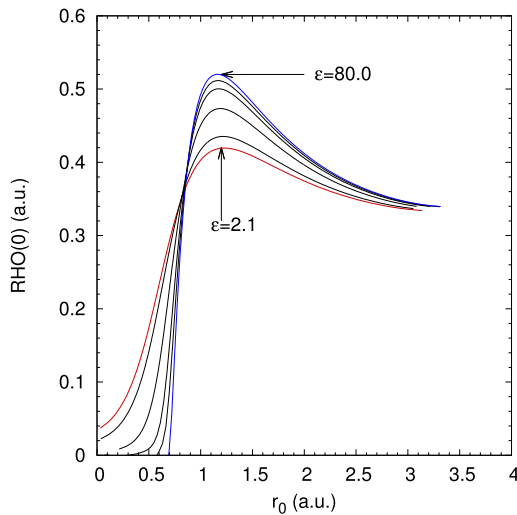


Fig. 2. Electron density, evaluated at the origin, as a function of the confinement radius for the hydrogen atom.

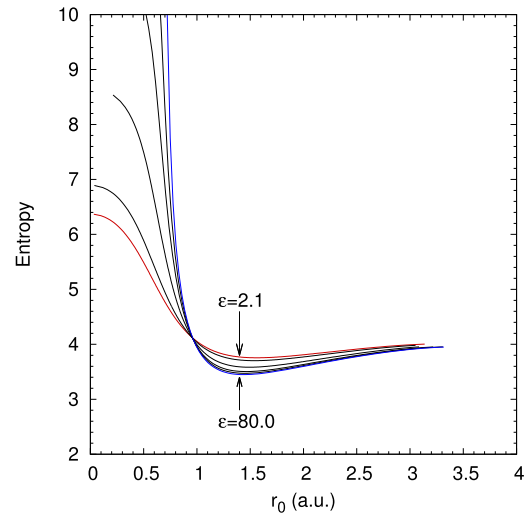


Fig. 4. Shannon entropy as a function of the confinement radius for the hydrogen atom.

there are some confinements radii where the electron density is delocalized within the dielectric continuum.

From here, there are several conclusions to be remarked for the hydrogen atom confined by a dielectric continuum. First, the energy grows when this system is enclosed, the bigger the relative permittivity, the bigger is the response of the atom. However, for ϵ as larger as that presented by water, the potential still trap to the electron, even for small confinement radii. Second, some confinements delocalize to the electron density, which induces an important reduction of this property at the nucleus and increase the penetration of the wave-function in the dielectric continuum. Third, for strong confinements (small confinement radii), the

Shannon entropy in configuration space shows bigger values than those presented by moderate confinements.

3. Two-electron systems

From the solution of the Schrödinger equation associated with the potential defined in Eq. (3), we have found the correct asymptotic behavior of the corresponding wave-function. From this information, one basis set to represent the radial part of Hartree-Fock orbitals could be

$$R_{\mu}^{HF}(r) = N_{\mu} r^{\beta_{\mu}} e^{-\alpha_{\mu} r}. \quad (32)$$

With α and β as variational parameters. Typically, Gaussian functions and STOs are used to represent HF orbitals. According with the exact solution presented above the STOs are adequate functions to be used in the basis set. The main difference with the exact solution is that STOs use integers for the power of r . Thus, in this article STOs conform the basis set, which have been implemented in the MEXICA-C code [11,25,26] to solve the Hartree-Fock equations. However, for this case the matrix representation of the nucleus-electron interaction, V^{n-e} , has the form

$$V_{\mu\nu}^{n-e} = -\delta_{l_\mu, l_\nu} \delta_{m_\mu, m_\nu} Z N_\mu N_\nu \left[I_0(l_\mu + l_\nu + 1, \alpha_\mu + \alpha_\nu, r_0) \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) + \frac{1}{\epsilon} I_1(l_\mu + l_\nu + 1, \alpha_\mu + \alpha_\nu) \right], \quad (33)$$

with

$$I_0(a, b, r_0) = \int_0^{r_0} dr r^a e^{-br}, \quad (34)$$

and

$$I_1(a, b) = \int_0^\infty dr r^a e^{-br}. \quad (35)$$

These two integrals are involved with the incomplete Gamma function and the Gamma function, respectively [17]. Eq. (33) is interesting since the matrix element corresponding to the *free* atom is recovered when r_0 goes to infinity or when $\epsilon \rightarrow 1$. The hydrogen atom is the first system to check the performance of such a basis set. For this case, a basis set with five functions (three 1S and two 2S) was applied for several confinement radii, where the exponents were optimized for each r_0 . In Fig. 5, there is a comparison between approximate and exact results, showing that the basis set gives approximations in agreement with the analytical method. Evidently, this is a visual comparison, since the analytical method uses as an entry the energy, and r_0 is the corresponding result delivered with many figures (see Table 1). By another side,

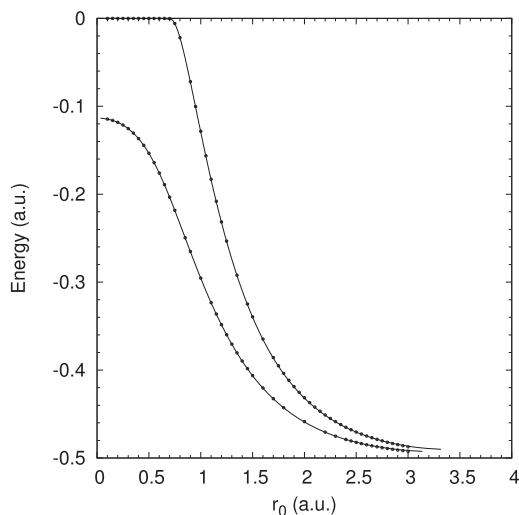


Fig. 5. Total energy as a function of the confinement radius for the hydrogen atom. Solid points correspond to values obtained by using a basis set and solid lines correspond to the exact solution.

the basis set method uses as the entry to r_0 and the energy is the expected result, consequently it is not possible match (r_0 , energy) between both methodologies.

The same number of functions in the basis set was used to study Li^+ , He and H^- for $\epsilon = 80.0$. For these atoms, the exponents in the basis set were optimized for each r_0 . Fig. 6 shows the highest occupied atomic orbital (HOAO) for each atom as a function of the confinement radius. For convenience, this quantity is divided by Z^2 and the plot presents only negative orbital energies, for that reason the zero is the upper limit. From Koopmans' theorem this orbital energy is connected with the ionization potential, IP [27]. From here, the H^- atom exhibits small IPs, in fact, confinements with $r_0 < 4.3$ a.u. do not bind one electron. Contrary to this behavior, helium and Li^+ need small confinement radii to eject one electron.

The total energy of these three atoms is presented in Fig. 7. Horizontal lines correspond to the energy of the *free* atom for each case. All points included in this plot have negative HOAO (ξ_H). Clearly, atoms with large size respond rapidly to the confinement imposed by the dielectric continuum. From this figure, it is evident that the anion responds for large confinement radii and Li^+ needs smaller confinement radii. Typically, van der Waals radii are used to build the cavity within the dielectric continuum; we pointed out this fact in the last section for the hydrogen atom. Precisely for this radius, the potential does not bind an electron. According with these figures, the cavity for this atom must satisfy $r_0 > 4.3$ a.u. to obtain negative orbital energies, otherwise, the corresponding electron density will be described incorrectly. Such a behavior is not followed by He and Li^+ since for the corresponding van der Waals radii ($r_{\text{He}} = 2.8$ a.u., $r_{\text{Li}} = 3.6$ a.u.), these atoms exhibit small changes when they are immersed in the dielectric continuum; in fact, Li^+ is not confined to this radius. These results send a warning to codes based on Gaussian functions coupled with this solvent model since these functions do not have the asymptotic behavior required to describe correctly the corresponding wave-function.

For two-electron systems, ρ_0 was recorded for each confinement radius, and we did not find the same effect observed for the hydrogen atom. In fact, we tested the helium atom in its lowest triplet state and ρ_0 always is increased when the confinement radius is reduced.

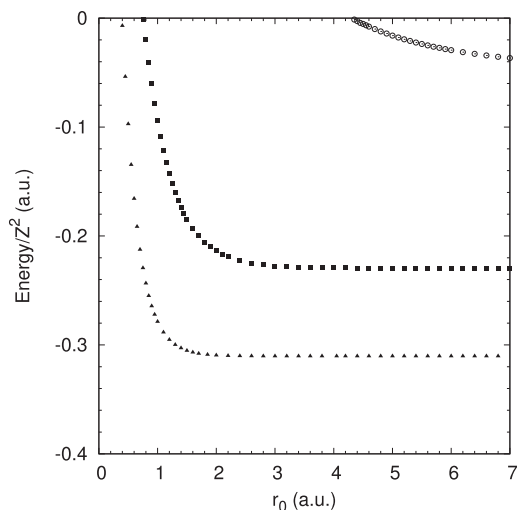


Fig. 6. Highest occupied orbital energy divided by Z^2 for Li^+ (triangles), He (squares) and H^- (circles).

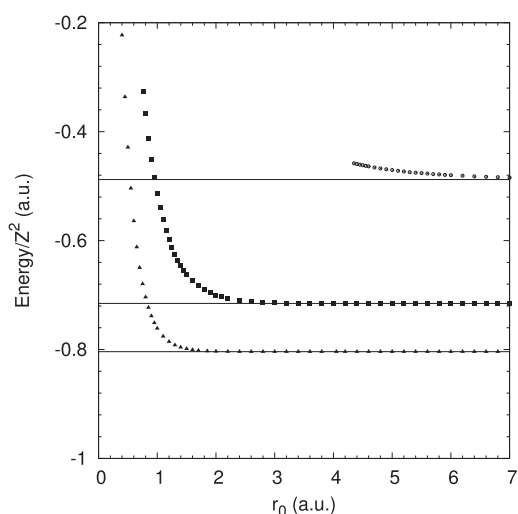


Fig. 7. Total energy divided by Z^2 for Li^+ (triangles), He (squares) and H^- (circles).

4. Conclusions

The exact solution of the Schrödinger equation related to the hydrogen atom confined by a dielectric continuum, shows that this confinement increases the energy. However, the electron density evaluated at the origin and the Shannon entropy present an interesting behavior, since these two quantities indicate confinements that induce delocalization of the electron density, which is corroborated by evaluation of the penetration of the wave-function within the dielectric continuum. Also, the analytic solution suggests a basis set with functions similar to Slater type orbitals, although, the main difference between these two basis sets stems from the exponent of r must be treated, in principle, as a variational parameter. From two-electron atoms, the Hartree-Fock method shows that van der Waals radii used to build cavities in dielectric continuum models could be incorrect for some atoms, in particular for the H^- atom. The inclusion of the polarization is the next step to take into account all solvent effects in the dielec-

tric continuum. On this line we are working in our laboratory to obtain analytic expression for the hydrogen atom.

Acknowledgements

The authors thank the facilities provided by the Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo at the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. M.-A. Martínez-Sánchez thanks CONACYT (México) for the scholarship 574390.

References

- [1] K.D. Sen (Ed.), *Electronic Structure of Quantum Confined Atoms and Molecules*, Springer, Cham, 2014.
- [2] S.A. Cruz (Ed.), *Adv. Quant. Chem.* (2009) 57–58.
- [3] C. Cramer, D. Truhlar, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2161–2200.
- [4] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2999–3093.
- [5] J. Jortner, C.A. Coulson, *Mol. Phys.* 24 (1961) 451–464.
- [6] D.M. Chipman, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 3276–3289.
- [7] V. García, D. Zorrilla, M. Fernández, *Int. J. Quant. Chem.* 113 (2013) 2172–2179.
- [8] V. García, D. Zorrilla, M. Fernández, *Int. J. Quant. Chem.* 114 (2014) 1581–1593.
- [9] V. García, D. Zorrilla, J. Sánchez-Márquez, M. Fernández-Núñez, *Int. J. Quant. Chem.* 116 (2016) 1303–1312.
- [10] E.V. Ludeña, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 1770–1775.
- [11] J. Garza, J.-M. Hernández-Pérez, J.-Z. Ramírez, R. Vargas, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 45 (2012) 015002.
- [12] A. Sarsa, E. Buendía, F.J. Gálvez, *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* 47 (2014) 185002.
- [13] F.J.G. Alvez, E. Buendía, A. Sarsa, *Int. J. Quant. Chem.* 117 (2017), <https://doi.org/10.1002/qua.25421>.
- [14] E. Ley-Koo, S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 351–357.
- [15] M. Rodríguez-Bautista, C. Díaz-García, A.M. Navarrete-López, R. Vargas, J. Garza, *J. Chem. Phys.* 143 (2015) 34103.
- [16] M.-A. Martínez-Sánchez, M. Rodríguez-Bautista, R. Vargas, J. Garza, *Theor. Chem. Acc.* 135 (2016) 207.
- [17] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, third ed., Academic Press, San Diego, 1985.
- [18] L.J. Slater, *Confluent Hypergeometric Functions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1960.
- [19] DLMF, NIST Digital Library of Mathematical Functions, <http://dlmf.nist.gov/>, Release 1.0.15 of 2017-06-01, 2017.
- [20] E. Ley-Koo, E. Castaño, D. Finotello, E. Nahmad-Achar, S. Ulloa, *Am. J. Phys.* 48 (1980) 949–953.
- [21] *Mathematica*, 11.1 ed., Wolfram Research, Inc., Champaign, Illinois, 2017.
- [22] C.E. Shannon, *Bell Syst. Tech.* 27 (1948) 379–423.
- [23] N. Aquino, A. Flores-Riveros, J.F. Rivas-Silva, *Phys. Lett. A* 377 (2013) 2062–2068.
- [24] K.D. Sen, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 074110.
- [25] E. García-Hernández, C. Díaz-García, R. Vargas, J. Garza, *AIP Conf. Proc.* 1558 (2013) 1528.
- [26] E. García-Hernández, C. Díaz-García, R. Vargas, J. Garza, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 47 (2014) 185007.
- [27] T. Koopmans, *Physica* 1 (1933) 104–113.

Testing one-parameter hybrid exchange functionals in confined atomic systems

Francisco-Adrián Duarte-Alcaráz¹ , Michael-Adán Martínez-Sánchez² ,
Marcos Rivera-Almazo² , Rubicelia Vargas² ,
Rodrigo-Arturo Rosas-Burgos³  and Jorge Garza² 

¹Departamento de Investigación en Física. División de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Sonora. Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N, Col. Centro. Hermosillo. C.P. 83000. Sonora. México

²Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina. Iztapalapa. C. P. 09340. Ciudad de México. México

³Departamento de Física, Universidad de Sonora. Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N, Col. Centro. Hermosillo. C.P. 83000 Sonora, México

E-mail: jgo@xanum.uam.mx

Received 14 January 2019, revised 1 May 2019

Accepted for publication 21 May 2019

Published 18 June 2019



CrossMark

Abstract

In this work the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange functional coupled with the exact-exchange is applied on closed-shell atoms confined by impenetrable and penetrable walls. When the Hartree–Fock method is used as the reference, one-parameter hybrid exchange functionals qualitatively give a good description of atoms enclosed by a sphere surrounded by an infinite potential. For atoms confined by a finite potential, however, the same hybrid exchange functionals predict results appreciably different to the reference for small confinement radii. The main reason of this result is the Laplacian of the electron density involved in the exchange potential and, consequently, the effective potential diverges at the nucleus, which cannot be remedied by the inclusion of the exact exchange. Localization and delocalization exhibited by the electron density are used as arguments to explain the differences found between various exchange functionals tested in this article. We show that generalized-gradient functionals are unable to give a good description of the corresponding system when the electron density is squeezed by finite potentials over small regions and how one-parameter hybrid exchange functionals alleviate some of the encountered problems. Although the model of the confined atom is extremely simple, it can reproduce some features predicted by sophisticated methods of electronic structure designed for crystal systems, therefore, this model can be useful to test exchange functionals defined within the Kohn–Sham density functional-theory.

Supplementary material for this article is available [online](#)

Keywords: confined atoms, density functional theory, hybrid exchange functionals

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Electrons in *free* atoms do not present spatial limitations, and for atoms with spatial restrictions the model of the confined atom has been a useful tool to study effects on the electronic structure when their electrons are restricted to explore only some regions of the space [1–5]. Important applications are

known from dense plasma physics and high-energy density physics [6] (dense astrophysics, inertial fusion science, dense laser produced plasmas) and dense plasma spectroscopy [7]; systems under extreme conditions [8] where numerous methods have successfully been applied to take into account the impact of the dense plasma on the atomic structure: the Ecker–Kröll model [9], the Stewart–Pyatt model [10, 11], the

finite temperature ion sphere models [12, 13], the atomic-solid-plasma model [14] and the VAAQP-model [15]. For a long time, restrictions over atoms have been modeled by different potentials. For example, there is one potential where a spherical surface envelops the nucleus and the electrons within an impenetrable wall to simulate atoms under extreme pressures. The description of electrons confined by this potential has been tackled by wave-function methods [4, 16–22] or by the density functional theory [23–28], and for both cases this potential involves complications to obtain the wave-function or its corresponding electron density, since these quantities are zero on arbitrary radii and consequently many codes widely used by chemists or physicists are inoperative. The design of new codes is, therefore, required to attack this problem.

As an alternative to walls with infinite potential, people have designed potentials with penetrable walls [24, 29–31]. In general, for an atom with nuclear charge Z we can represent the external potential as

$$\begin{aligned} v(r) &= -\frac{Z}{r} & r < R_c, \\ &= v_c(r) & r \geq R_c. \end{aligned} \quad (1)$$

Along this article all quantities are expressed in atomic units (au). We can mention three cases for penetrable potentials: $v_c(r) = U_0$ [29, 30], $v_c(r) = -Z/(\epsilon r)$ [32, 33] and $v_c(r) = \omega_0^2 r^2$, [34, 35] where U_0 , ϵ and ω_0 are fixed for particular problems that have been used to mimic a specific environment around an atom. These potentials involve complications in the quest for the corresponding wave-function or electron density because the asymptotic behavior required by the wave-function is not necessarily the same than the one of free atoms. Fortunately, some of these potentials allow an analytical solution for one-electron systems [29, 33], and from this point, some basis set functions can be proposed to study many-electron atoms [33, 36]. Martínez-Sánchez *et al* have reported recently significant differences between results obtained by density functional theory, in its Kohn–Sham (KS) version, and those obtained from the Hartree–Fock (HF) method for atoms confined by a constant potential, U_0 [28]. In that report, Martínez-Sánchez *et al* solved the KS equations with the same Roothaan’s approach used to solve HF equations. A relevant conclusion by Martínez-Sánchez *et al* [28] is related to the exchange energy (XE) provided by HF and KS through the local density approximation (LDA) [37] and the generalized gradient approximation (GGA) within the proposal by Becke (B88) [38]. To illustrate this point in this section, we will use results already published elsewhere, in particular, the exchange energy obtained for atoms confined by impenetrable and penetrable walls is an important property to analyze.

Figure 1(a) presents results reported in the table 1 of [25] and the table 3 of [28] for a He atom. In this figure the exchange energy is presented for HF in two situations: (1) dotted line for penetrable walls, (2) squares for impenetrable walls. For impenetrable walls this confinement decreases the exchange energy, as we can appreciate it from the squares in this plot. The situation is different for penetrable walls since

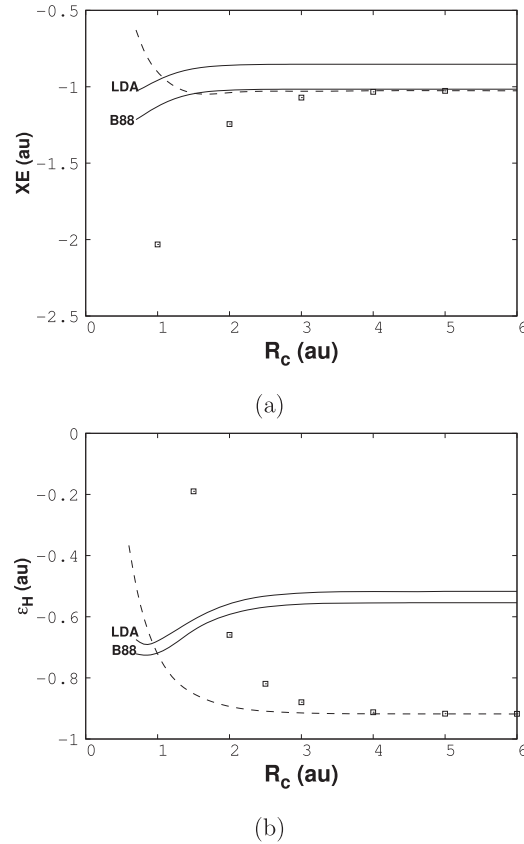


Figure 1. Helium atom confined by penetrable (lines) and impenetrable (squares) walls. Dotted lines and squares represent the HF results and solid lines refer to KS results. (a) Exchange energy, (b) highest occupied atomic orbital. The HF results for impenetrable walls are from [25]. HF, LDA, and B88 results, from [28].

this confinement increases the exchange energy when the corresponding radius exhibits small values [36, 39], which is evidenced by the dashed line. LDA and B88 exchange functionals predict different results to those obtained from HF. In figure 1(a), these exchange functionals were applied to the same atom confined by penetrable walls ($U_0 = 0.0$ au). From figure 1(a), the exchange energy obtained by these functionals behaves similarly to the impenetrable confinement, since both decrease the exchange energy when a constant potential confines the atom. From this discussion, it is reasonable to think that orbital energies must be sensitive to the changes observed by the exchange contribution through its corresponding potential. The highest occupied atomic orbital, ϵ_H , obtained from the methods mentioned in this section, is presented in figure 1(b). From this figure, we may observe that the confinement increases ϵ_H when HF is used either for penetrable or for impenetrable walls. Also, it is clear that LDA or B88 exchange functionals do not recover such a

behavior. Unfortunately, Martínez-Sánchez *et al* did not explain the differences found between HF and KS [28].

From the above it is evident that the model of the confined atom can be used to test the performance of exchange-correlation functionals. Typically, the design of exchange-correlation functionals is followed by its test over several atomic and molecular systems, [40] or even for periodic systems [41]. In this article, the main target is the analysis of exchange functionals that contain a fraction of the exact exchange (EE) in the description of atoms confined by penetrable or impenetrable walls. For instance, an exchange-only study will be reported here using HF results as the reference. The efforts of several colleagues that design exchange-correlation functionals based on physical restrictions indicate that the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange functional is a good starting point for the incorporation of the exchange contribution [42]. There are also reports that show that hybrid exchange functionals correct several deficiencies presented by GGA proposals, and in particular, PBE0 has been used as an alternative to obtain the electronic structure of atoms, molecules, and solids [43]. Thus, in this article, we will treat one-parameter hybrid exchange functionals obtained from PBE and the EE through the expression

$$E_x^{\text{hyb}} = E_x^{\text{PBE}} + \alpha(\text{EE} - E_x^{\text{PBE}}), \quad (2)$$

where α is a parameter to tune the contribution of the EE. Sometimes α is related to the adiabatic connection or to $1/n$, where n is an integer. The PBE0 functional is obtained when $n = 4$; for $n = 2$ we obtain PBE0-1/2, PBE013 for $n = 3$, PBE-1/5 for $n = 5$ and so on [44, 45]. In this article, α will be used as one parameter between 0 and 1.

2. Methodology

The KS total energy (TE) [46] is obtained from

$$E_{\text{KS}} = T_s + J + E_x^{\text{hyb}} + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}), \quad (3)$$

where T_s represents the kinetic energy associated to a non-interacting particles system

$$T_s = \sum_{i=1}^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle, \quad (4)$$

and

$$J = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (5)$$

represents the electrostatic energy provided by the electron density. The PBE exchange contribution in equation (2) has the form

$$E_x^{\text{PBE}} = \int d\mathbf{r} \rho \epsilon_x^{\text{unif}}(\rho) F_x(r_s, \xi, s), \quad (6)$$

with

$$\epsilon_x^{\text{unif}}(\rho) = -\frac{3k_f}{4\pi}, \quad (7)$$

$$k_f = (3\pi^2 \rho)^{1/3}, \quad (8)$$

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu_x}{\kappa} s^2}, \quad (9)$$

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{2k_f \rho}, \quad (10)$$

$\mu_x = 0.21951$ and $\kappa = 0.804$. The EE has the expression

$$\text{EE} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \frac{\chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_j^*(\mathbf{x}') \chi_j(\mathbf{x}) \chi_i(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad (11)$$

with spin-orbitals, $\{\chi_i(\mathbf{x})\}$, written as $\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\sigma(\omega)$ and $\sigma = \alpha, \beta$. Finally, the external potential, v , is represented by equation (1) with $v_c(r) = U_0$.

The spin-orbitals, $\{\chi_i(\mathbf{x})\}$, that minimize equation (3) must satisfy

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + (1 - \alpha) \frac{\delta E_x^{\text{PBE}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \alpha v^{\text{EE}} \right) \chi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{x}), \quad (12)$$

with

$$v^{\text{EE}} \chi_i(\mathbf{x}) = -\sum_{j=1}^N \int d\mathbf{x}' \frac{\chi_j^*(\mathbf{x}') \chi_i(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_j(\mathbf{x}), \quad (13)$$

and the electron density is written as

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}). \quad (14)$$

In this article, the Roothaan's approach [47] is used to solve the KS equations, therefore

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu}^i \phi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad (15)$$

with $\{\phi_{\mu}(\mathbf{r})\}$ as the basis set, and the coefficients $\{c_{\mu}^i\}$ of this linear combination are obtained from the solution of the generalized eigenvalue problem

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (16)$$

By the form of the external potential (equation (1)), the basis set is written in terms of a radial part, $f_{\mu}(r)$, times a spherical harmonic function

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}) = Y_{l_{\mu}, m_{\mu}}(\Omega) f_{\mu}(r), \quad (17)$$

with $f_{\mu}(r)$ defined in two parts [36]

$$\begin{aligned} f_{\mu}(r) &= f^-(r) = N_{\mu}^- r^{\mu-1} e^{-\zeta_{\mu} r} & r < R_c, \\ &= f^+(r) = N_{\mu}^+ r^{-l_{\mu}-1} e^{-\alpha_{\mu} r} & r \geq R_c. \end{aligned} \quad (18)$$

The continuity at $r = R_c$ of the wave-function is imposed by

$$f^-(r = R_c) = f^+(r = R_c), \quad (19)$$

and the logarithmic derivative

$$\left. \frac{1}{f^-} \frac{df^-}{dr} \right|_{r=R_c} = \left. \frac{1}{f^+} \frac{df^+}{dr} \right|_{r=R_c}. \quad (20)$$

Table 1. Total energy (TE) and exchange energy (XE) for *free* atoms obtained by MEXICA-C and NWChem codes. The aug-cc-pVQZ basis set was used with NWChem. All quantities are in atomic units.

Atom	MEXICA-C		NWChem	
	TE	XE	TE	XE
PBE				
He	-2.852 04	-1.001 64	-2.851 88	-1.001 60
Be	-14.545 01	-2.627 46	-14.544 97	-2.627 47
Ne	-128.520 09	-12.008 34	-128.517 57	-12.007 80
Mg	-199.546 78	-15.880 70	-199.544 98	-15.885 04
Ar	-526.642 67	-29.955 86	-526.640 30	-29.956 63
PBE0				
He	-2.853 94	-1.006 87	-2.853 79	-1.006 83
Be	-14.551 41	-2.636 24	-14.551 37	-2.636 26
Ne	-128.523 93	-12.028 87	-128.521 45	-12.028 44
Mg	-199.561 48	-15.905 02	-199.560 30	-15.908 89
Ar	-526.683 63	-30.008 37	-526.682 02	-30.009 69
HF				
He	-2.861 68	-1.025 77	-2.861 54	-1.025 71
Be	-14.573 02	-2.666 91	-14.572 98	-2.666 90
Ne	-128.547 10	-12.108 35	-128.544 69	-12.108 05
Mg	-199.614 64	-15.994 29	-199.614 24	-15.994 28
Ar	-526.817 51	-30.184 94	-526.816 9	-30.184 69

The proposal to the radial part of equation (18) was inspired by the analytical solution of the Schrödinger equation associated to the hydrogen atom confined by a constant potential [29]. Such a basis set has been implemented in the MEXICA-C code to solve HF and KS equations [19, 28, 36, 48]. Besides, in this article we obtain the effect of the EE in atoms confined by hard walls using the basis set

$$f_{\mu} = C_{\mu} e^{-\xi_{\mu} r} \left(1 - \frac{r}{R_c} \right). \quad (21)$$

These functions cancel the electron density on the walls, and they are already implemented in the MEXICA-C code [4, 19, 36]. The exponents, $\{\xi_i\}$, involved in the basis set must be optimized for each confinement radii. Details about the grid used to compute Fock matrix elements can be found in [28]. The basis set used in this article was obtained from [36] where the HF method was used to optimize the basis set for five closed-shell atoms (He, Be, Ne, Mg, and Ar) and two values for U_0 : 0.0 and 0.5 au. In the electronic supplementary information (ESI) is available online at stacks.iop.org/JPB/52/135002/mmedia we are reporting some exponents for basis sets of a few confinement radii.

We must mention one important approximation made by Rodríguez-Bautista *et al* [36] in the implementation of the Roothaan's approach to solve HF equations, which is based on the proposal made by Gorecki and Byers-Brown [30]: the two-electrons integrals are zero for $r \geq R_c$. This means that the Coulomb and the exchange energy contributions are zero in this region. In other words, the electron-electron interaction is neglected within the constant potential. Thus, if we want to compare HF and KS results then the exchange-correlation

potential must be zero for $r \geq R_c$, and the corresponding exchange-correlation energy must be also zero within this region. Martínez-Sánchez *et al* did not considered this approximation and consequently the exchange-correlation contribution was overestimated in [28]. For the energy related to one-parameter hybrid exchange functionals (equation (2)), we canceled two-electron integrals for EE and Coulomb contributions for $r \geq R_c$, and the exchange energy from PBE is also zero for this region. Thus, we did not consider the electron-electron interaction inside of the constant potential. Otherwise, we need to specify a model to take into account this interaction.

3. Results and discussion

Total and exchange energies for five closed-shell *free* atoms are reported in table 1 since we have implemented the PBE exchange functional into the MEXICA-C code and we want to compare its results with other codes. In this case, we used the basis set reported by Thakkar *et al* [49] for the NWChem [50], the aug-cc-pVQZ basis set [51] was used for all atoms considered here. From table 1, we can appreciate small differences between both basis sets, although MEXICA-C code delivers total energies lower than those obtained by NWChem. To compare these results we must bear in mind that, for *free* atoms, MEXICA-C uses Slater-type orbitals and NWChem uses Gaussian functions.

For this set of atoms, PBE slightly underestimates the exchange energy when HF is used as the reference. Such a prediction is improved when a fraction of EE is incorporated in one-parameter hybrid exchange functionals, which is evidenced

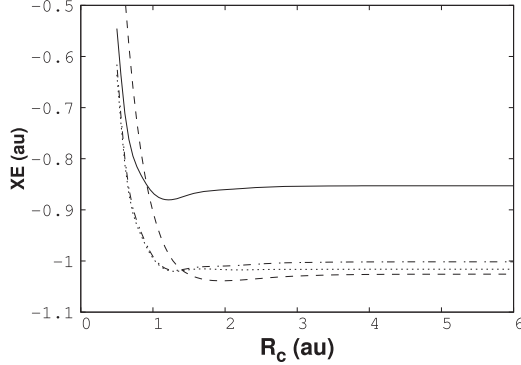


Figure 2. Exchange energy for helium atom confined by a constant potential $U_0 = 0.0$ au. LDA: solid line. B88: dotted line. PBE: dotted-dashed line. HF: dashed line.

by the PBE0 functional. From this point, it is interesting to know if such differences are maintained when electrons in these atoms are confined by infinite or finite potentials.

3.1. Atoms confined by penetrable walls

The helium atom is the first system to analyze, and after these results, general conclusions will be mentioned from all the atoms studied here. In the first instance, PBE results will be compared with those obtained by LDA and B88 functionals.

The exchange energy obtained by LDA, B88, PBE, and HF is depicted in figure 2 for the helium atom confined by a constant potential ($U_0 = 0.00$ au) for $R_c \geq 0.6$ au. The comparison between figures 1(a) and 2 is the first result to discuss. In figure 2 we observe that exchange functionals follow the same trend than that presented by HF. This result is contrary to that presented in figure 1(a) by LDA and B88 functionals. Thus, the results reported by Martínez-Sánchez *et al* overestimated the exchange energy since the integral to evaluate this quantity was not restricted to $r \leq R_c$ [28]. From figure 2 three exchange correlation functionals give the same behavior of the exchange energy obtained by HF, although we can find one important difference: there are regions where these functionals predict lower exchange energies than those predicted by HF, even for LDA. Let us explain this result.

For the helium atom in its ground state, equation (11) is reduced to

$$EE = -\frac{1}{4} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (22)$$

or

$$EE = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{4} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right), \quad (23)$$

which is zero for $r \geq R_c$. Thus, we will analyze the behavior of the exchange energy presented in figure 2 contrasting equation (23) with equation (6). For convenience, from

equation (6) we define

$$e_x^{\text{PBE}} = e_x^{\text{unif}}(\rho) F_x(r_s, \xi, s), \quad (24)$$

and from equation (23)

$$e_x^{\text{HF}} = -\frac{1}{4} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (25)$$

In fact, from equation (6) we can also define

$$e_x^{\text{LDA}} = e_x^{\text{unif}}(\rho). \quad (26)$$

These definitions show that the possible differences observed on the exchange energy among LDA, PBE and HF come from differences associated with e_x^{LDA} , e_x^{PBE} and e_x^{HF} .

The comparison between e_x^{LDA} , e_x^{PBE} and e_x^{HF} is presented in figure 3. From this figure, we observe that there is a gray region where $e_x^{\text{HF}} > e_x^{\text{LDA}}, e_x^{\text{PBE}}$. For small confinement radii, this behavior induces $E_x^{\text{HF}} > E_x^{\text{LDA}}, E_x^{\text{PBE}}$ ($|E_x^{\text{HF}}| < |E_x^{\text{LDA}}|, |E_x^{\text{PBE}}|$). This result suggests that the TE predicted by exchange functionals will be lower than that predicted by HF. The TE exhibits, for our example, the following values for $R_c = 0.6$ au: $E_{\text{KS}}(\text{LDA}) = -1.42857$ au, $E_{\text{KS}}(\text{PBE}) = -1.49268$ au, $E_{\text{KS}}(\text{HF}) = -1.19418$ au. Thus, the overestimation of e_x by the exchange functional approximations for $r \approx 0$ produces total energies that are lower than the reference one (HF) for small confinement radii. For large confinement radii, the EE dominates on the asymptotic region (as we can observe in figure 3) and, consequently, the exchange energy follows the behavior $E_x^{\text{HF}} < E_x^{\text{LDA}}, E_x^{\text{PBE}}$ ($|E_x^{\text{HF}}| > |E_x^{\text{LDA}}|, |E_x^{\text{PBE}}|$). For small confinement radii PBE overestimates the exchange energy in 70.0% for $R_c = 0.6$ au, and this functional underestimates this property only in 2.4% for $R_c = 10.0$ au, as this is reported in table 2. In the same table we observe that these differences are mapped on the TE, since for $R_c = 0.6$ au there is an overestimation of 25.0%, and 0.3% for $R_c = 10$ au. Thus, for small confinement radii, PBE and LDA fail to describe the exchange energy correctly; in fact, B88 exhibits the same deficiency, when we compare these exchange functionals with HF. In conclusion: LDA and PBE cannot reproduce EE values for small confined radii because e_x^{LDA} and e_x^{PBE} are unable to reproduce the e_x^{HF} behavior close to the nucleus.

In figure 1(b) we showed ϵ_H obtained by LDA, B88, and HF. Now in figure 4 we are presenting a similar plot including PBE results and evaluating all exchange functionals with the modification of our code to compute the exchange energy correctly. A comparison between figures 1(b) and 4 indicates that if we do consider the electron-electron interaction within the constant potential, as Martínez *et al* did it, then ϵ_H will be overestimated. However, in both cases, the possible ionization of He by the action of the confinement will be observed first for HF, and exchange functionals will need confinement radii smaller than that observed for HF. Therefore, exchange functionals as LDA, B88, and PBE do not describe rightly orbital energies for helium confined by a constant potential.

From here it is evident that LDA and GGA do not provide correct exchange energy and ϵ_H for the helium atom confined by penetrable walls, although GGA predicts reasonably well the exchange energy for free atoms. Now let us

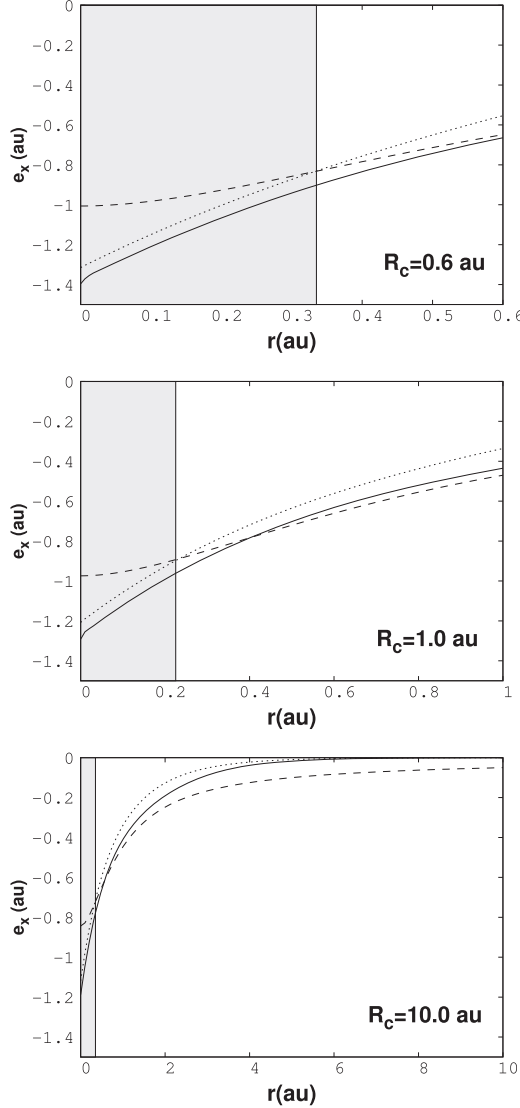


Figure 3. Local exchange energy per particle for helium atom confined by a constant potential $U_0 = 0.0$ au, for three confinement radii, R_c : 0.6, 1.0 and 10.0 au. Solid line for PBE, dashed line for HF and dot-dash line for LDA.

see if a portion of the EE alleviates this problem, for this reason, we report the TE, the exchange energy and ϵ_H in table 2 for some confinement radii and a few values of α using one-parameter hybrid exchange functionals defined in equation (2).

The values assigned to α in table 2 are important since they represent PBE, PBE0, PBE0-1/2, and HF methods. These results show the impact of the EE on TE, XE and ϵ_H

over the confined helium atom. However, to gain a better understanding of one-parameter hybrid exchange functionals over the helium confined by a finite potential we present XE in figure 5 for several confinement radii and ten values of α .

From figure 5 it is evident the impact of the fraction of EE on one-parameter hybrid exchange functionals. From this plot we observe that there are three regions for R_c where hybrid functionals exhibit different behaviors; in one region these functionals underestimate the exchange energy and in another region they overestimate this property. It is worth noting that there is one small region where all hybrid functionals give almost same results than HF. In general, the incorporation of the EE corrects in the right direction the prediction of the exchange energy for all confinement radii. In this plot, PBE ($\alpha = 0$) and HF ($\alpha = 1$) act as upper or lower bounds, which depend on the confinement radius R_c . For this two-electron system, the one-parameter hybrid exchange functional has the form

$$E_x^{\text{hyb}} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \{ (1 - \alpha) e_x^{\text{PBE}} + \alpha e_x^{\text{HF}} \}, \quad (27)$$

with e_x^{PBE} and e_x^{HF} defined in equations (24) and (25), respectively. Results presented in figure 5 show that e_x^{PBE} dominates for small confinement radii ($R_c \approx 1.3$ au) and consequently the prediction for the exchange energy is lower than the one obtained by the reference (HF).

We present ϵ_H in figure 6 as a function of α defined in equation (2) for several confinement radii when $U_0 = 0.0$ au. From this figure we observe that for moderate confinements the orbital energy ϵ_H does not show appreciable differences regarding the free atom. Thus, in this region, PBE underestimates this property and it exhibits a relative error of 0.40, which is large considering that HF predicts $\epsilon_H = -0.9180$ au. From this figure, we appreciate that E_x^{hyb} takes ϵ_H in the right direction. However, for small confinement radii, all one-parameter exchange functionals give similar results to PBE: all of them predict ϵ_H lower than that predicted by HF. We can corroborate this statement from inset of figure 6 and table 2. To give an explanation of this result we must analyze the exchange potentials considered in this article. Fortunately, a two-electron system has a closed-form for the exchange energy in terms of the electron density or the EE potential. For the closed-shell helium atom we have

$$v^{\text{EE}}_{\chi_1}(\mathbf{x}) = - \sum_{j=1}^2 \int d\mathbf{x}' \frac{\chi_j^*(\mathbf{x}') \chi_1(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_j(\mathbf{x}), \quad (28)$$

or

$$\begin{aligned} v^{\text{EE}}_{\psi}(\mathbf{r}) &= - \int d\mathbf{x}' \frac{\psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi(\mathbf{r}), \quad (29) \\ &= - \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi(\mathbf{r}), \quad (30) \end{aligned}$$

which is valid for both particles. This means that for this system

$$v^{\text{EE}} = - \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (31)$$

Table 2. Total energy (TE), exchange energy (XE) and highest occupied atomic orbital (ϵ_H) for helium confined by a constant potential ($U_0 = 0.00$ au) for several confinement radii (R_c) and four values of α using one-parameter hybrid exchange functionals defined in equation (2); $\alpha = 0.00$ (PBE), $\alpha = 0.25$ (PBE0), $\alpha = 0.50$ (PBE0-1/2), and $\alpha = 1.00$ (HF). All quantities are reported in atomic units.

R_c	TE	XE	ϵ_H	TE	XE	ϵ_H
$\alpha = 0.00$			$\alpha = 0.25$			
0.6	-1.492 68	-0.784 34	-0.3744	-1.417 67	-0.703 30	-0.3733
1.0	-2.494 75	-0.991 19	-0.5498	-2.456 37	-0.965 22	-0.5880
1.5	-2.774 78	-1.014 39	-0.5677	-2.761 48	-1.014 01	-0.6318
2.0	-2.833 47	-1.009 77	-0.5603	-2.829 97	-1.015 22	-0.6382
10.0	-2.852 04	-1.001 64	-0.5531	-2.853 94	-1.006 87	-0.6426
$\alpha = 0.50$			$\alpha = 1.00$			
0.6	-1.342 90	-0.622 42	-0.3717	-1.194 18	-0.461 11	-0.3665
1.0	-2.419 01	-0.941 91	-0.6292	-2.347 51	-0.903 63	-0.7219
1.5	-2.749 59	-1.016 04	-0.7007	-2.729 76	-1.026 33	-0.8517
2.0	-2.827 52	-1.022 02	-0.7200	-2.825 37	-1.038 61	-0.8934
10.0	-2.856 20	-1.012 67	-0.7333	-2.861 68	-1.025 77	-0.9180

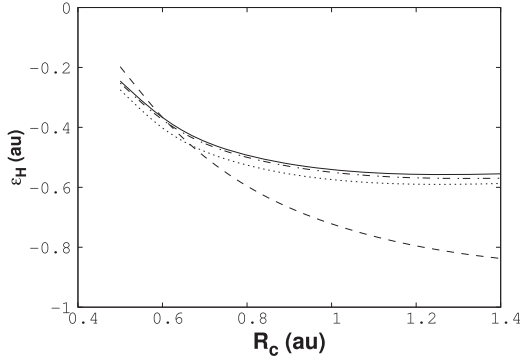


Figure 4. Highest occupied atomic orbital energy, ϵ_H , for helium atom confined by a constant potential $U_0 = 0.0$ au. LDA: solid line. Becke: dotted line. PBE: dotted-dashed line. HF: dashed line.

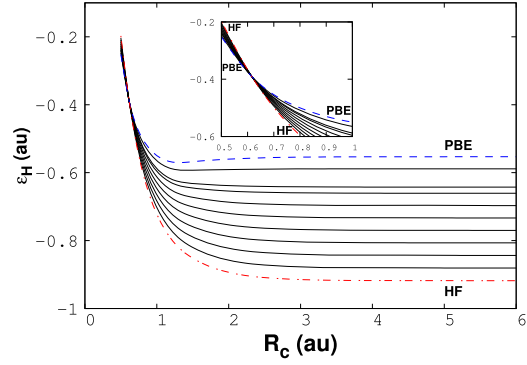


Figure 6. Highest occupied atomic orbital, ϵ_H , for helium atom confined by a constant potential $U_0 = 0.0$ au obtained by hybrid functional with $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$.

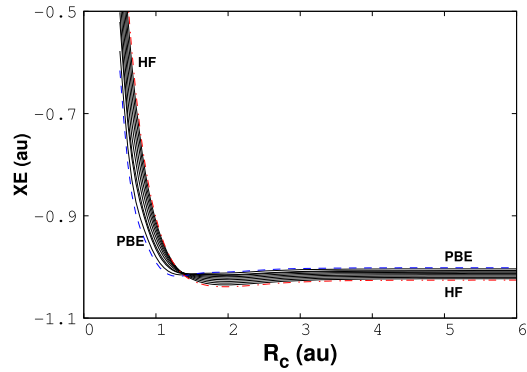


Figure 5. Exchange energy for helium atom confined by a constant potential $U_0 = 0.0$ au obtained by one-parameter exchange hybrid functionals with $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$. PBE corresponds to $\alpha = 0$ and HF to $\alpha = 1$.

and consequently the one-parameter hybrid exchange potential is

$$v_x^{\text{Hyb},\alpha}(\mathbf{r}) = (1 - \alpha) \frac{\delta E_x^{\text{PBE}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \alpha \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (32)$$

or

$$v_x^{\text{Hyb},\alpha}(\mathbf{r}) = (1 - \alpha) \frac{\delta E_x^{\text{PBE}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} \alpha \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (33)$$

Thus, the EE potential for two-electron systems has the form

$$v_x^{\text{Hyb},\alpha=1}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (34)$$

The exchange potential, v_x^{Hyb} , for some values of α ($\alpha = 0, 0.25$ and 1) is presented in figure 7. From here, we observe that PBE gives an exchange potential with large negative values close to the nucleus. Such a behavior is

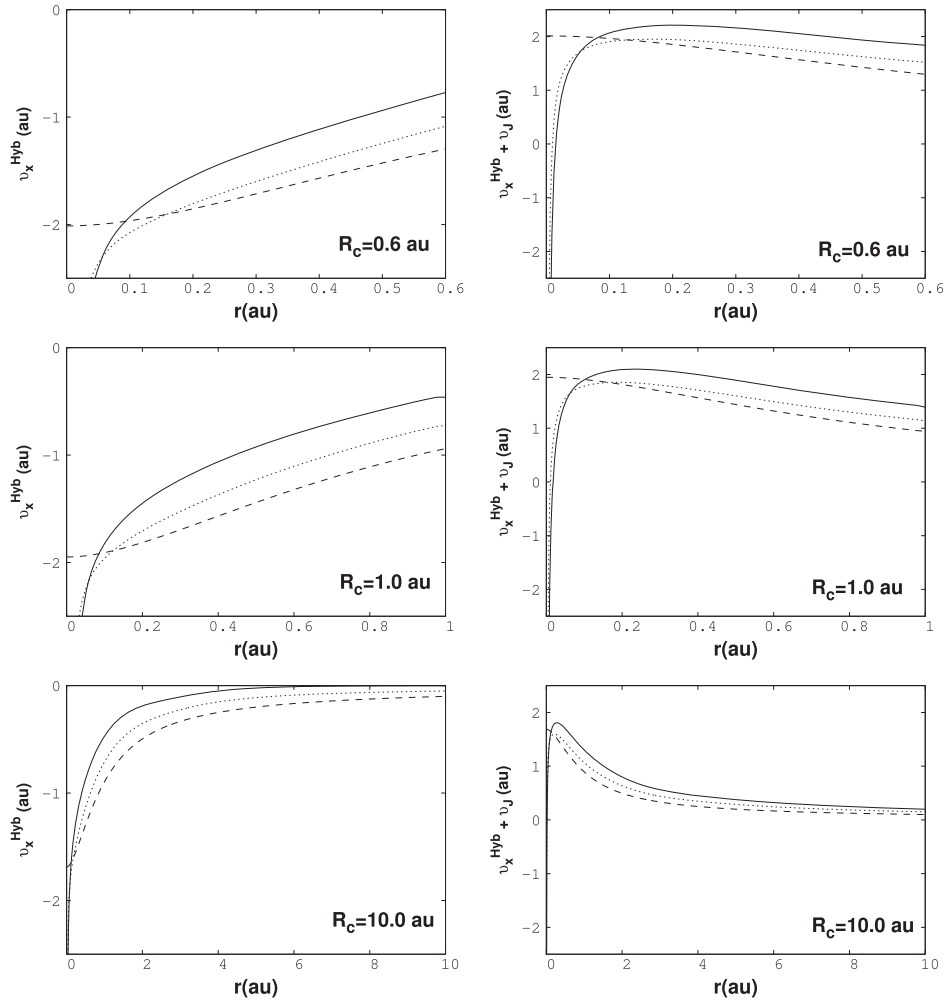


Figure 7. Exchange potential, v_x^{Hyb} , (left side) and exchange potential plus Coulomb potential, $v_x^{\text{Hyb}} + v_J$ (right side) for a helium atom confined by a constant potential ($U_0 = 0.0$ au) for three confinement radii; $R_c = 0.6, 1.0$ and 10.0 au. PBE: solid line. PBE0: dotted-dashed line. HF: dashed line.

presented because the Laplacian appears in the expression of the exchange potential and this quantity diverges at the nucleus. Evidently, this deficiency cannot be remedied by the inclusion of the EE. Thus, exchange potentials containing contributions of PBE have an incorrect behavior close to the nucleus. Therefore, for small confinement radii this spurious contribution dominates and, consequently, orbital energies are lower than that predicted by HF. For moderate or large confinement radii, the asymptotic behavior dominates and, for that reason, the HF potential gives an orbital energy lower than those delivered by one-parameter hybrid exchange potentials. Fortunately, one-parameter hybrid exchange potentials predict eigenvalues in the right way, as we can verify from table 2. In figure 7 we have included the exchange

potential plus the Coulomb potential generated by the electron density, $v_x^{\text{Hyb}} + v_J$; both contributions are important to build the effective KS potential. From these two contributions the role of the divergence involved with the PBE potential is evident for small confinement radii. This divergence is less critical for large confinement radii, where the asymptotic behavior dominates and, consequently HF orbital energies are lower than those obtained by PBE or any one-parameter hybrid exchange potential. Therefore, in case of very small confinements we expect an overestimation of eigenvalues obtained by exchange potentials containing Laplacian of the electron density. In fact, at $R_c = 0.5$ au we obtain that $\epsilon_H(\alpha = 0) = -0.25210$ au, $\epsilon_H(\alpha = 0.25) = -0.23992$ au, and $\epsilon_H(\alpha = 1.0) = -0.19738$ au, corroborating our argument.

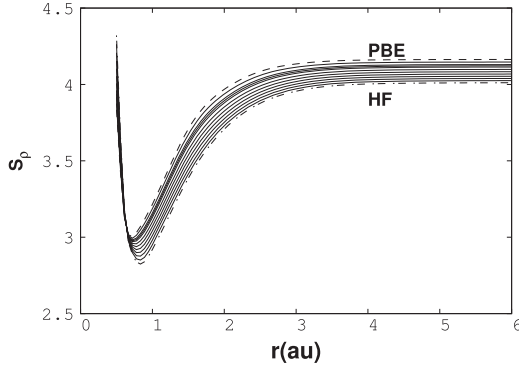


Figure 8. Shannon entropy in configuration space for helium atom confined by a finite potential with $U_0 = 0.0$ au obtained by one-parameter hybrid exchange functionals with $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$. PBE: dashed line. HF: dotted-dashed line.

Rodríguez-Bautista *et al* showed that the Shannon entropy in the configuration space

$$S_\rho = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}), \quad (35)$$

indicates localization or non-localization of the HF electron density for confined atoms when they compare this property with the corresponding *free* atom [39]. For confinements imposed by penetrable walls, these authors found that S_ρ , as a function of R_c , shows a minimum for some atoms. Besides, for small confinement radii, less than the position of this minimum S_ρ is higher than that presented by *free* atoms. Let us see if this effect is present when the electron density is obtained from KS one-parameter exchange functionals; for this purpose, in figure 8 S_ρ is depicted for one-parameter hybrid exchange functionals with $\alpha = 0.0, 0.1, 0.2, \dots, 1.0$. From this figure we conclude that the localization or delocalization of the electron density through Shannon entropy is detected by the one-parameter exchange functionals. However, in the same figure we observe that the lowest value for S_ρ is delivered by HF and the highest one is predicted by PBE. This means that the electron density from PBE is more spread than that from HF, which can be confirmed by comparing both quantities. For this reason figure 9 shows a comparison between HF electron density ($\alpha = 1$) and two electron densities obtained with $\alpha = 0.25$ (PBE0) and $\alpha = 0.00$ (PBE) for the helium atom confined by a constant potential with $U_0 = 0.0$ au at $R_c = 1.0$ au. The difference, $\Delta\rho = \rho^{\alpha \neq 1} - \rho^{\alpha=1} = \rho^{\alpha \neq 1} - \rho^{\text{HF}}$, shows that in the asymptotic region $\rho^{\alpha \neq 1}$ dominates over ρ^{HF} since $\Delta\rho > 0$, and therefore this electron density is more extended than that obtained with the HF method, confirming the interpretation given by the Shannon entropy.

Some values of S_ρ , included in figure 8, are reported in table 3. These values show that the HF density is delocalized when helium atom is confined by a constant potential ($U_0 = 0.0$ au) at $R_c = 0.5$ au, since in this confinement the Shannon entropy is greater than that associated with the *free* atom. These results suggest that for one-parameter hybrid

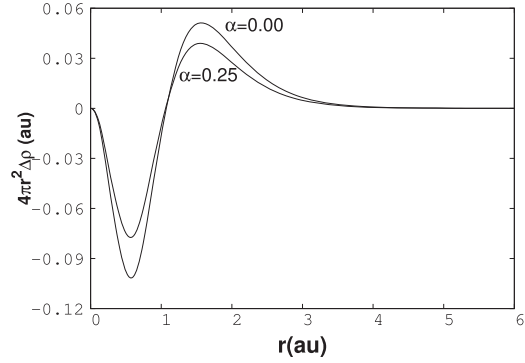


Figure 9. Electron density difference $\Delta\rho = \rho^{\alpha \neq 1} - \rho^{\alpha=1}$ for helium confined by a constant potential ($U_0 = 0.0$ au) at $R_c = 1.0$ au for $\alpha = 0.00$ and $\alpha = 0.25$.

Table 3. Shannon entropy in configuration space for helium confined by a constant potential ($U_0 = 0.00$ au) for several confinement radii (R_c) and obtained with one-parameter hybrid exchange functionals defined in equation (2).

R_c (au)	$\alpha = 0.00$	$\alpha = 0.25$	$\alpha = 0.50$	$\alpha = 1.00$
0.5	3.8351	3.9395	4.0544	4.3207
1.0	3.2161	3.1448	3.0715	2.9202
1.5	3.7088	3.6216	3.5388	3.3865
2.0	3.9679	3.8934	3.8255	3.7072
30.0	4.1632	4.1218	4.0828	4.0107

exchange functionals we need very small confinement radii to delocalize the electron density. Naturally, we need to confirm such results by looking through the electron density. In figure 10 we present the electron density difference $\delta\rho(r)|_{1.0} = \rho(r)|_{R_c=1.0} - \rho(r)|_{R_c=30}$. According to table 3, we expect localization of the electron density when the helium atom is confined by a constant potential ($U_0 = 0.0$ au) at $R_c = 1.0$ au since $S_\rho(R_c = 1.0) > S_\rho(R_c = 30.0)$. This result is confirmed by figure 10 since in the asymptotic region the electron density obtained for $R_c = 30$ au dominates over the same quantity for $R_c = 1.0$ au. In the same figure, we present $\delta\rho(r)|_{0.5} = \rho(r)|_{R_c=0.5} - \rho(r)|_{R_c=30}$, and in this case we expect a localization of the electron density, which is confirmed by observing the bottom of figure 10. In this plot we notice that $\rho(r)|_{R_c=0.5}$ dominates over $\rho(r)|_{R_c=30}$ in the asymptotic region since $\delta\rho(r)|_{0.5} > 0$.

From this discussion we conclude that one-parameter hybrid exchange functionals predict similar Shannon entropy in configuration space than HF when the helium atom is confined by a constant potential; in general, the electron density is localized with the confinement, although for very small confinements S_ρ predicts a delocalization. However, exchange functionals predict the delocalization of electron density for confinement radii lower than those obtained by HF.

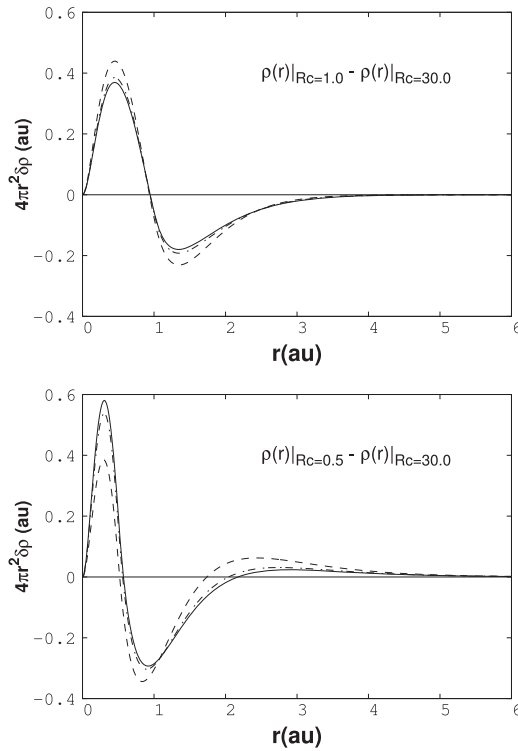


Figure 10. Electron density difference $\delta\rho(r)|_{R_c} = \rho(r)|_{R_c} - \rho(r)|_{R_c=30}$ for helium confined by a constant potential ($U_0 = 0.0$ au) at $R_c = 1.0$ au (top) and $R_c = 0.5$ au (bottom). For $\alpha = 0.00$ and $\alpha = 0.25$. PBE: solid line. PBE0: dotted-dashed line. HF: dashed line.

3.2. Atoms confined by impenetrable walls

In this section, the helium atom is confined within impenetrable walls, and we compare the results with those obtained for penetrable walls already discussed above. For a confinement imposed by impenetrable walls, the exchange energy obtained for one-parameter hybrid functionals with $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$ is presented in figure 11, where the behavior exhibited by this property is entirely different than that associated with the finite potentials (compare figures 2 and 11). We observe that hybrid exchange functionals decrease the exchange energy when impenetrable walls confine the atom, in the same way than HF method. Garza *et al* also observed this behavior by using a free basis-set code with LDA and B88 exchange-only functionals. [23] Thus, the confinement imposed by an infinite potential always decreases the exchange energy.

Although one-parameter hybrid exchange functionals preserve the exchange energy behavior, the difference between their results and the HF exchange is increased for small confinement radii as we may confirm with figure 12. For small confinement radii HF represents the lower bound

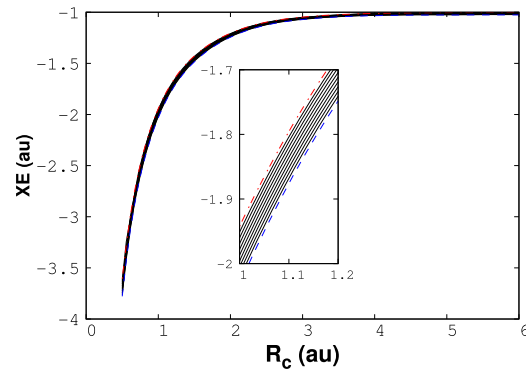


Figure 11. Exchange energy for helium atom confined by an infinite potential obtained by hybrid functionals with $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$.

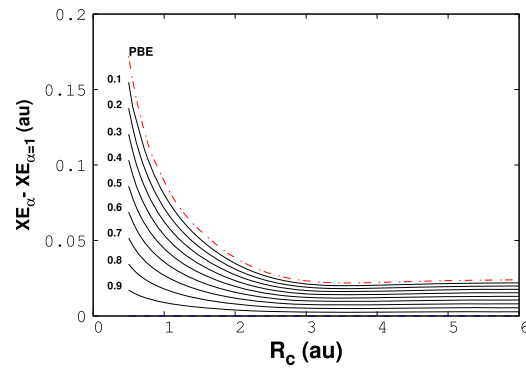


Figure 12. Exchange energy difference, $XE_\alpha - XE_{\alpha=1}$ for helium atom confined by an infinite potential obtained by hybrid functionals with $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$.

and PBE the upper bound for the one-parameter hybrid exchange functionals considered in this article.

Many reports coincide with the fact that orbital energies are increased, for an infinite potential, when the confinement radius is reduced. For the one-parameter hybrid exchange functionals defined in equation (2), we also observe this behavior in figure 13. It is worth to note that for this confinement, orbital energies do not have an upper bound since we impose an infinite potential.

The difference between $\epsilon_H^{\alpha \neq 1}$ and $\epsilon_H^{\alpha=1}$ is also clear from figure 13 where always $\epsilon_H^{\alpha \neq 1} > \epsilon_H^{\alpha=1}$, without exception. However, it is evident that the behavior exhibited by $\epsilon_H^{\alpha \neq 1}$ is the same than that observed with HF ($\alpha = 1$) for an arbitrary α . Such a conclusion is not valid when the helium atom is confined by a finite potential (compare figures 6 and 13) for small confinement radii.

From these results, we conclude that for confinements where an infinite potential traps electrons, exchange functionals capture the main features of the exchange energy, when their results are contrasted with HF results. However,

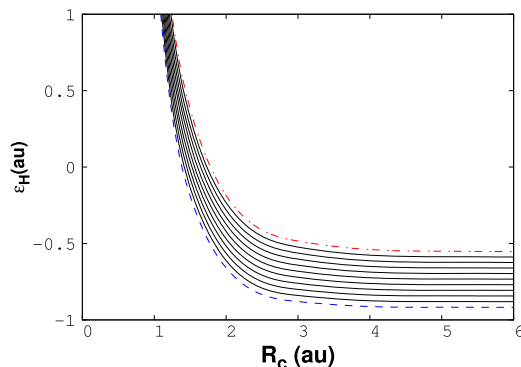


Figure 13. Highest occupied atomic orbital, ϵ_H , for helium atom confined by a constant potential $U_0 = 0.0$ au obtained by hybrid functional with $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$. HF ($\alpha = 1$) results indicated with dashed line, PBE ($\alpha = 0$) with dotted-dashed line and intermediate values in solid lines.

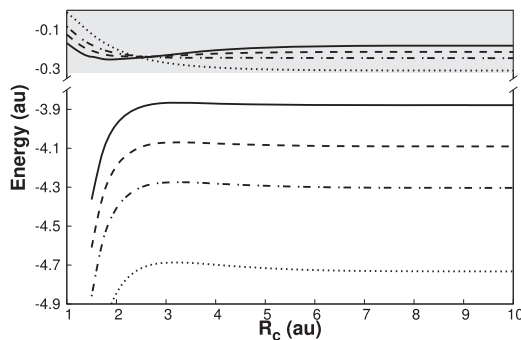


Figure 14. Orbital energies, 1s (blank zone) and 2s (gray zone), for beryllium confined by a constant potential with $U_0 = 0.0$ au and obtained by exchange hybrid potentials with $\alpha = 0.0$ (solid line), $\alpha = 0.25$ (dashed line), $\alpha = 0.5$ (dotted-dashed line) and $\alpha = 1.0$ (dotted line).

for confinements imposed by finite potentials, there are some cases where KS exchange functionals fail.

3.3. Many-electron atoms

The characteristics showed by the confined helium atom are also present in many-electron atoms, with their nuances. For example, the 2s orbital of beryllium confined by a constant potential with $U_0 = 0.0$ au exhibits a similar behavior than that delivered by ϵ_H for the helium atom confined by the same confinement, and this is corroborated in figures 4, 6 and 14. Thus, PBE predicts ϵ_H lower than HF for small confinement radii. Contributions of the EE in one-parameter hybrid exchange potentials partially alleviate some problems presented with PBE. By the side of the 1s orbital, all exchange functionals give the same behavior since all of them predict a lower orbital energy than that observed for the *free* atom for small confinement radii. This behavior was explained by

Rodríguez-Bautista *et al* regarding the delocalization of the electron density, which has an important impact on the effective nuclear charge exhibited by the confined atom [36]. It is worth to mention that HF predicts the lowest 1s orbital energy and there is no crossing among the energies predicted by the hybrid exchange potentials used in this article. This result shows that confinement modifies not just the valence states since core states also change for an atom exposed to these spatial restrictions. All methods used to design effective core potentials assume that a physical or chemical process does not alter core states. Here we have shown that this assumption is not correct if an atom is under extreme confinements.

In table 4 we present the exchange energy for the beryllium atom confined by two constant potentials: $U_0 = 0.0$ au and $U_0 = 0.5$ au. For our reference, $\alpha = 1.0$, this atom shows important differences between $R_c = 10.0$ and $R_c = 1.5$ au for both barrier heights, since the exchange energy is reduced when a small R_c confines the atom, and for both confinements, this quantity exhibits a minimum. One-parameter exchange functionals recover this behavior which is similar to that of the He atom in figure 2.

The prediction of PBE for the exchange energy is mapped directly on the TE, as we can see from table 5. Thus, for small confinement radii, the TE obtained by PBE is lower than that obtained by HF and the one-parameter hybrid exchange functionals do not make it right. This result is preserved for Ne, Mg and Ar atoms, where PBE overestimates both the exchange and total energies for small confinement radii (see ESI). Thus, we conclude that PBE fails to describe correctly atoms confined by a constant potential and some of its deficiencies are partially corrected by one-parameter hybrid exchange functionals defined in equation (2).

4. Conclusions

One-parameter hybrid exchange functionals built as $E_x^{\text{Hyb}} = E_x^{\text{PBE}} + \alpha(EE - E_x^{\text{PBE}})$ were tested over atoms confined by a constant potential. The results exhibited by PBE ($\alpha = 0$) coincide with those results predicted by the B88 exchange functional. Both exchange functionals overestimate the exchange energy for small confinement radii, and consequently, both GGA exchange functionals predict lower total energies than those delivered by HF. Orbital energies also present such an overestimation when we apply PBE or B88 on atoms confined by a constant potential with small R_c . Without a doubt LDA and GGA potentials give orbital energies higher than the orbital energies predicted by the HF potential. However, for He, Be, Ne and Mg the highest occupied atomic orbital is lower than that obtained by HF for small confinement radii. These results are different when the confinement is imposed by an infinite potential, and for this case PBE and hybrid exchange functionals predict exchange and orbital energies with the same trends exhibited by HF. The inclusion of a correction to the self-interaction error is an additional step to improve LDA and GGA functionals.

Table 4. Exchange energy for beryllium confined by a constant potential with $U_0 = 0.0$ and $U_0 = 0.5$ au for several confinement radii, R_c . All quantities are reported in atomic units.

R_c	α				
	0.00	0.25	0.50	0.70	1.00
$U_0 = 0.0$ au.					
1.50	-2.444 37	-2.415 76	-2.389 65	-2.370 94	-2.347 56
1.75	-2.560 01	-2.535 55	-2.511 81	-2.493 33	-2.466 44
2.00	-2.612 41	-2.594 67	-2.577 64	-2.564 48	-2.545 48
2.50	-2.644 01	-2.638 64	-2.634 56	-2.632 21	-2.630 19
3.00	-2.648 08	-2.649 93	-2.653 18	-2.656 74	-2.663 64
6.00	-2.629 35	-2.638 59	-2.648 59	-2.657 08	-2.670 61
8.00	-2.627 84	-2.636 65	-2.646 22	-2.654 38	-2.667 44
10.0	-2.627 43	-2.636 24	-2.645 79	-2.653 94	-2.666 97
$U_0 = 0.5$ au.					
1.50	-2.543 91	-2.513 29	-2.484 02	-2.461 67	-2.430 22
1.75	-2.652 05	-2.629 35	-2.607 37	-2.590 25	-2.565 29
2.00	-2.695 48	-2.681 04	-2.667 55	-2.657 42	-2.643 30
2.50	-2.711 17	-2.709 20	-2.708 43	-2.708 67	-2.710 39
3.00	-2.714 39	-2.717 69	-2.721 81	-2.725 63	-2.732 18
6.00	-2.636 69	-2.645 50	-2.655 07	-2.663 24	-2.676 30
8.00	-2.628 96	-2.637 71	-2.647 21	-2.655 33	-2.668 31
10.0	-2.627 65	-2.636 42	-2.645 94	-2.654 07	-2.667 07

Table 5. Total energy for beryllium confined by a constant potential with $U_0 = 0.0$ au for several confinement radii, R_c . All quantities are reported in atomic units.

R_c	α				
	0.00	0.25	0.50	0.70	1.00
$U_0 = 0.0$ au.					
1.50	-13.692 02	-13.676 90	-13.663 79	-13.654 89	-13.644 48
1.75	-13.928 23	-13.907 33	-13.887 13	-13.871 49	-13.848 92
2.00	-14.119 33	-14.099 84	-14.080 79	-14.065 84	-14.043 90
2.50	-14.343 17	-14.331 45	-14.320 28	-14.311 74	-14.299 58
3.00	-14.448 87	-14.443 37	-14.438 53	-14.435 13	-14.430 80
6.00	-14.543 79	-14.549 61	-14.555 93	-14.561 33	-14.569 95
8.00	-14.544 90	-14.551 27	-14.558 05	-14.563 77	-14.572 81
10.0	-14.545 00	-14.551 40	-14.558 21	-14.563 94	-14.573 01
$U_0 = 0.5$ au.					
1.50	-13.327 04	-13.305 20	-13.284 61	-13.269 09	-13.247 52
1.75	-13.656 20	-13.633 24	-13.610 77	-13.593 13	-13.567 23
2.00	-13.910 93	-13.891 94	-13.873 38	-13.858 85	-13.837 55
2.50	-14.215 99	-14.206 94	-14.198 47	-14.192 11	-14.183 25
3.00	-14.362 88	-14.361 70	-14.360 91	-14.360 56	-14.360 47
6.00	-14.539 59	-14.545 88	-14.552 58	-14.558 24	-14.567 19
8.00	-14.544 45	-14.550 87	-14.557 71	-14.563 46	-14.572 54
10.0	-14.544 94	-14.551 35	-14.558 17	-14.563 92	-14.572 99

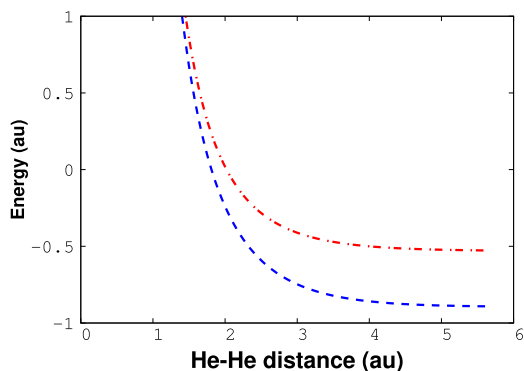


Figure 15. Top of the valence band for helium in an hexagon close-packed crystal structure obtained by Hartree-Fock (dashed line) and PBE (dotted-dashed line) methods.

Currently, in our group, we are working on this line to cancel this spurious contribution to study the performance of this approach on atoms confined by a constant potential.

We want to finish this article by giving one comment to the model of the confined atom. Gorecki and Byers-Brown defined one value of U_0 to match their results with experimental data associated with the kinetic energy for the confined helium atom. [30] In our case, we use the CRYSTAL code [52] to enclose a helium atom in a hexagon close-packed (hcp) crystal structure where the cell parameter was moved from 1.6 to 6.0 Å by using 84 \mathbf{k} -points in the irreducible Brillouin zone, and the basis set designed by Schäfer et al [53] In figure 15 we present one point associated to the top of the dispersion relationship $\epsilon_{\mathbf{k}}$ versus \mathbf{k} as a function of the shortest He-He distance in the hcp crystal structure for HF (dashed line) and PBE (dotted-dashed line) methods. From this plot, we show that the model of the confined atom can simulate the helium atom within a periodic system by using a considerable barrier height (compare figure 13 with figure 15). In this way, both the model of the confined atom and CRYSTAL show deficiencies of PBE compared with HF results. The observations mentioned in this article give some clues to several conclusions obtained for systems submitted under high pressures where GGAs functionals fail to correctly describe systems under these extreme conditions [54, 55].


In our opinion, the model of the confined atom is an useful tool to test exchange-correlation functionals. At this moment we are adapting other functionals like the SCAN exchange-correlation functional in the MEXICA-C code to study its performance in atoms confined by finite potentials [56] and methods based on the wave-function to estimate the correlation energy.


Acknowledgments

The authors thank the facilities provided by the Laboratorio de Supercomputo y Visualización en Paralelo at the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. F-A Duarte-Alcaráz, M-A

Martínez-Sánchez and M Rivera-Almazo thank CONACYT (México) for the scholarships 400393, 574390 and 633579, respectively. Partial financial support was provided by CONACYT through the project FC-2016/2412.


ORCID iDs

Francisco-Adrián Duarte-Alcaráz  <https://orcid.org/0000-0001-8973-6468>

Michael-Adán Martínez-Sánchez  <https://orcid.org/0000-0002-9661-8440>

Marcos Rivera-Almazo  <https://orcid.org/0000-0001-5404-9318>

Rubicelia Vargas  <https://orcid.org/0000-0003-0180-5727>

Rodrigo-Arturo Rosas-Burgos  <https://orcid.org/0000-0003-1597-3326>

Jorge Garza  <https://orcid.org/0000-0003-4249-6078>

References

- [1] Michels A, De Boer J and Bijl A 1937 *Physica* **4** 981–94
- [2] Sommerfeld A and Welker H 1938 *Ann. Phys.* **32** 56–65
- [3] de Groot S R and ten Seldam C A 1946 *Physica* **12** 669–82
- [4] Ludeña E V 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 1770–5
- [5] Connerade J P and Dolmatov V 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 3557–64
- [6] Drake R P 2006 *High-Energy-Density Physics: Fundamentals, Inertial Fusion, and Experimental Astrophysics* (Berlin: Springer)
- [7] Griem H R 1997 *Principles of Plasma Spectroscopy (Cambridge Monographs on Plasma Physics)* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [8] Graziani F, Desjarlais M, Redmer R and Trickey S (ed) 2014 *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter (Lecture Notes in Computational Science and Engineering vol 96)* (Cham: Springer)
- [9] Ecker G and Kröll W 1963 *Phys. Fluids* **6** 62–9
- [10] Stewart J C and Pyatt K D Jr 1966 *Astrophys. J.* **144** 1203–11
- [11] More R M 1982 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **27** 345–57
- [12] Salzmann D 1998 *Atomic Physics in Hot Plasmas (International Series of Monographs)* (Oxford: Oxford University Press)
- [13] Li X, Rosmej F B, Lisitsa V S and Astapenko V A 2019 *Phys. Plasmas* **26** 033301
- [14] Rosmej F B 2018 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51** 09LT01
- [15] Piron R and Blenski T 2011 *Phys. Rev. E* **83** 026403
- [16] Connerade J P, Dolmatov V and Lakshmi P A 2000 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** 251–64
- [17] Banerjee A, Kamal C and Chowdhury A 2006 *Phys. Lett. A* **350** 121–5
- [18] Sarsa A and Le Sech C 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 2786–94
- [19] Garza J, Hernández-Pérez J M, Ramírez J Z and Vargas R 2012 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45** 015002
- [20] Sarsa A, Buendía E and Galvez F J 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 145003
- [21] Young T D, Vargas R and Garza J 2016 *Phys. Lett. A* **380** 712–7
- [22] Gálvez F J, Buendía E and Sarsa A 2017 *Int. J. Quantum Chem.* **117** e25421
- [23] Garza J, Vargas R and Vela A 1998 *Phys. Rev. E* **58** 3949–54
- [24] Cruz S A 2009 *Adv. Quantum Chem.* **57** 255–83

- [25] Garza J and Vargas R 2009 *Adv. Quantum Chem.* **57** 241–54
- [26] Díaz-García C and Cruz S A 2008 *Int. J. Quantum Chem.* **108** 1572–88
- [27] Waugh S, Chowdhury A and Banerjee A 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 225002
- [28] Martínez-Sánchez M A, Bautista M R, Vargas R and Garza J 2016 *Theor. Chem. Acc.* **135** 207
- [29] Ley-Koo E and Rubinstein S 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 351–7
- [30] Gorecki J and Byers-Brown W 1988 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21** 403–10
- [31] Marin J L and Cruz S A 1992 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** 4365
- [32] Jortner J and Coulson C A 1961 *Mol. Phys.* **24** 451–64
- [33] Martínez-Sánchez M A, Aquino N, Vargas R and Garza J 2017 *Chem. Phys. Lett.* **690** 14–9
- [34] McCreery J H, Christoffersen R E and Hall G G 1976 *J. Am. Chem. Soc.* **98** 7191–7
- [35] Sako T, Paldus J and Diercksen G H F 2010 *Phys. Rev. A* **81** 022501
- [36] Rodríguez-Bautista M, Díaz-García C, Navarrete-López A M, Vargas R and Garza J 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 34103
- [37] Dirac P A M 1930 *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26** 376–85
- [38] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098–100
- [39] Rodríguez-Bautista M, Vargas R, Aquino N and Garza J 2018 *Int. J. Quantum Chem.* **118** e25571
- [40] Mardirossian N and Head-Gordon M 2017 *Mol. Phys.* **115** 2315–72
- [41] Sun J *et al* 2016 *Nat. Chem.* **8** 831–6
- [42] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–8
- [43] Adamo C and Barone V 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 6158–70
- [44] Guido C A, Bremond E, Adamo C and Cortona P 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 021104
- [45] Carmona-Espíndola J, Gázquez J L, Vela A and Trickey S B 2016 *Theor. Chem. Acc.* **135** 120
- [46] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133–8
- [47] Szabo A and Ostlund N S 1996 *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (New York: Dover)
- [48] García-Hernández E, Díaz-García C, Vargas R and Garza J 2014 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **47** 185007
- [49] Tatewaki H, Koga T, Sakai Y and Thakkar A J 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 4945–8
- [50] Valiev M *et al* 2010 *Comput. Phys. Commun.* **181** 1477–89
- [51] Woon D E and Dunning T H 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 2975–88
- [52] Dovesi R *et al* 2014 *Int. J. Quantum Chem.* **114** 1287–317
- [53] Schäfer A, Horn H and Ahlrichs R 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 2571
- [54] Ochoa-Calle A J, Zicovich-Wilson C M, Hernández-Lamonedá R and Ramírez-Solís A 2015 *J. Chem. Theory Comput.* **11** 1195–205
- [55] Ochoa-Calle A J, Zicovich-Wilson C M and Ramírez-Solís A 2015 *Phys. Rev. B* **92** 085148
- [56] Sun J, Ruzsinszky A and Perdew J P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 036402

Article

Shannon Entropy for the Hydrogen Atom Confined by Four Different Potentials

Michael-Adán Martínez-Sánchez [†], Rubicelia Vargas [†] and Jorge Garza ^{*,†}

Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería,
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa,
C.P. 09340 Ciudad de México, Mexico; quim91adan@gmail.com (M.-A.M.-S.); ruvf@xanum.uam.mx (R.V.)

* Correspondence: jgo@xanum.uam.mx

† All authors contributed equally to this work.

Academic Editor: Robin P. Sagar

Received: 10 October 2019; Accepted: 30 October 2019; Published: 1 November 2019



Abstract: Spatial confinements induce localization or delocalization on the electron density in atoms and molecules, and the hydrogen atom is not the exception to these results. In previous works, this system has been confined by an infinite and a finite potential where the wave-function exhibits an exact solution, and, consequently, their Shannon entropies deliver exact results. In this article, the Shannon entropy in configuration space is examined for the hydrogen atom submitted to four different potentials: (a) infinite potential; (b) Coulomb plus harmonic oscillator; (c) constant potential; and (d) dielectric continuum. For all these potentials, the Schrödinger equation admitted an exact analytic solution, and therefore the corresponding electron density has a closed-form. From the study of these confinements, we observed that the Shannon entropy in configuration space is a good indicator of localization and delocalization of the electron density for ground and excited states of the hydrogen atom confined under these circumstances. In particular, the confinement imposed by a parabolic potential induced characteristics that were not presented for other confinements; for example, the kinetic energy exhibited oscillations when the confinement radius is varied and such oscillations coincided with oscillations showed by the Shannon entropy in configuration space. This result indicates that, when the kinetic energy is increased, the Shannon entropy is decreased and vice versa.

Keywords: shannon entropy; confined atoms; hydrogen atom; electron density delocalization

1. Introduction

The confined atom model consists of the application of an external potential over an atom. Typically, the external potential is radial, and the atom is centered in a sphere of radius r_0 [1,2]. This model has been used to mimic the environment where an atom is immersed [1,3–6] or to test the quality of theoretical models that provide the electronic structure of atomic systems [7,8]. For example, the performance of exchange-correlation functionals has been tested when an atom is submitted to extreme conditions [9,10] or sophisticated methods have been tested over atoms with a few electrons to deliver accurate total energies or electron densities [11,12]. From these applications, unexpected results have been found for some atoms confined by different potentials. For example, if the external potential is infinite (impenetrable walls [13–16]) on the sphere surface and the radius r_0 is reduced, then there are crossings among some orbital energies. In this sense, some results have shown that for small r_0 the orbital $4s$ is higher than the $3d$ in a potassium atom presenting the electronic $s - d$ transition, which is observed experimentally [17,18].

Another exciting result observed in confined atoms is the delocalization of the electron density for atoms confined by an external potential with a finite value (penetrable walls) over the sphere that defines the confinement. For this case, when r_0 is reduced, and the highest occupied orbital energy is close to the value imposed by the finite potential, the wave-function, or electron density, starts to be dispersed over the whole space, i.e., these quantities are delocalized [19]. For many-electron atoms, by using the Hartree–Fock approximation, Rodriguez-Bautista et al. [20] proposed to the Shannon entropy [21–23] in the configuration space

$$S_\rho = - \int \rho(\mathbf{r}) \ln(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

as indicator to measure the delocalization of the electron density when penetrable walls confine many-electron atoms. They found that such a delocalization is evidenced if the Shannon entropy change

$$\Delta S_\rho = S_\rho(r_0) - S_\rho^{(free)} \quad (2)$$

is used. In this case, $S_\rho(r_0)$ corresponds to the Shannon entropy of a confined atom and $S_\rho^{(free)}$ is related to the *free* atom. They found that for confinements where the electron density is localized $\Delta S_\rho < 0$ and if the electron density is delocalized $\Delta S_\rho > 0$. For impenetrable confinement, Sen found that the Shannon entropy for many-electron atoms decreases when the confinement radius acquires small values [24], which is consistent with results reported by Mukherjee and Roy [25,26] for the hydrogen atom confined by impenetrable walls. For this kind of confinement, there is no doubt about the localization of the electron density since the electrons do not have possibilities to escape. Conclusions obtained for many-electron atoms coincide with those obtained by Aquino et al. [27] for the hydrogen atom. In fact, many features observed for many-electron atoms are recovered by the hydrogen atom. Thus, the aim of this article is the study of the Shannon entropy in configuration space for the hydrogen atom confined by different confinements, not only confinements imposed by a constant or an infinite potential since in this article we deal confinements imposed by a dielectric continuum and by an isotropic harmonic potentials.

2. Methodology

In atomic units ($\hbar = 1$, $m_e = 1$, and $e = 1$), the Schrödinger equation associated to the hydrogen atom has the expression

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = \zeta \psi(\mathbf{r}), \quad (3)$$

with the potential defined as

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < r_0 \\ v_c(r) & r \geq r_0 \end{cases}. \quad (4)$$

In this definition, Z represents the atomic number, r_0 is the radius of the cavity or confinement radius, and $v_c(r)$ is the confinement potential. In this article, we consider four confinements defined as

$$v_c(r) = \begin{cases} \infty & \text{impenetrable walls} \\ \frac{1}{2} \omega^2 r^2 & \text{isotropic harmonic oscillator} \\ U_0 & \text{finite walls} \\ -\frac{Z}{\epsilon r} & \text{dielectric continuum} \end{cases} \quad (5)$$

U_0 represents a constant potential, ω is the angular frequency of the oscillator and ϵ is the relative permittivity of the corresponding dielectric. From these expressions, it is clear that the wave-function can be analyzed as the product $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_\ell^m(\theta, \phi)$ and consequently the radial differential equation is

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + v(r) \right] R(r) = \zeta R(r). \quad (6)$$

The solution of this equation for the potentials considered in this article was obtained in similar way to the procedure designed by Ley-Koo and Rubinstein [28]. Thus, the solution must be represented in two parts: R_{in} and R_{out} . For the internal part where the potential is Coulombic, the radial wave-function $R_{\text{in}}(r)$ has the expression

$$R_{\text{in}}(r) = Ar^\ell P(r), \quad (7)$$

with $P(r)$

$$P(r) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i r^i, \quad (8)$$

and

$$c_{i+2} = -\frac{2(Zc_{i+1} + \zeta c_i)}{(i+2)(i+2\ell+3)}. \quad (9)$$

Starting with

$$c_1 = -\frac{Z}{\ell+1} c_0, \text{ and } c_0 = 1. \quad (10)$$

For the external region, each potential has associated its own solution. Naturally, for the infinite potential, the solution is $R_{\text{out}}(r) = 0$. The solution for the external region is represented as $R_{\text{prb}}(r)$, $R_{\text{fnt}}(r)$ and $R_{\text{dlc}}(r)$ for the isotropic harmonic potential, finite potential, and dielectric continuum potential, respectively.

For the confinement imposed by an isotropic harmonic oscillator potential, the solution is

$$R_{\text{prb}}(r) = Br^\ell e^{-\frac{1}{2}\omega r^2} f(r), \quad (11)$$

where $f(r)$ must satisfy the differential equation

$$\left[r \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2(\ell+1-\omega r^2) \frac{\partial}{\partial r} + [2\zeta - \omega(2\ell+3)]r \right] f(r) = 0. \quad (12)$$

Details for this solution will be published elsewhere since in this article we are interested only in the corresponding electron density.

Ley-Koo and Rubinstein [28] gave the solution for the constant potential U_0 , which is

$$R_{\text{fnt}}(r) = Br^{-\ell-1} e^{-\sqrt{2(U_0-\zeta)}r} f(r), \quad (13)$$

and the corresponding differential equation for $f(r)$ is

$$\left[r \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2 \left(\ell + \sqrt{2(U_0 - \zeta)} r \right) \frac{\partial}{\partial r} + 2\ell \sqrt{2(U_0 - \zeta)} \right] f(r) = 0. \quad (14)$$

Finally, for the dielectric continuum potential Martínez-Sánchez et al. [29] found that

$$R_{\text{dlc}}(r) = Br^\ell e^{-\sqrt{-2\zeta}r} f(r), \quad (15)$$

in this case, $f(r)$ must satisfy

$$\left[r \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2 \left(\ell + 1 - \sqrt{-2\zeta}r \right) \frac{\partial}{\partial r} + 2 \left(\frac{Z}{\epsilon_0} - (\ell + 1) \sqrt{-2\zeta} \right) \right] f(r) = 0. \quad (16)$$

The following boundary conditions

$$R_{\text{in}}(r) \Big|_{r=r_0} = R_{\text{out}}(r) \Big|_{r=r_0}, \quad (17)$$

and

$$\frac{\partial R_{\text{in}}(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = \frac{\partial R_{\text{out}}(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_0}, \quad (18)$$

assure continuity in the wave-function and its first derivative. In addition, these conditions connect r_0 and ζ . In fact, this is the way to obtain ζ if r_0 is fixed; conversely, r_0 can be obtained from a fixed ζ .

We have delineated the way to solve the Schrödinger equation for the confined hydrogen atom. From here, it is possible to obtain the electron density and the Shannon entropy in configuration space. For this purpose, we do use the spherical average of the electron density,

$$\bar{\rho}(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \rho(\mathbf{r}), \quad (19)$$

in the same way as Gadre et al. studied the Shannon entropy in *free* many-electron atoms [30].

3. Results

3.1. Free Hydrogen Atom

In this article, ΔS_ρ is the central quantity to analyze for the confined hydrogen atom. For this reason, $S_\rho^{(\text{free})}$ is discussed in first instance. According to Equation (19), the spherical average of the electron density for the *free* hydrogen atom is

$$\bar{\rho}_f(r) = \frac{1}{4\pi} |R_{n\ell}^{H_a}(r)|^2, \quad (20)$$

where $R_{n\ell}^{H_a}(r)$ are hydrogen-like wave-functions. The Shannon entropy for this case is

$$S_\rho^{(\text{free})} = \ln(4\pi) - 2 \left[\ln \left(A_{n\ell}^{(Z)} \right) - \frac{Z}{n} \langle r \rangle_{n\ell} + \ell \int \bar{\rho}_f(r) \ln(r) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \bar{\rho}_f(r) \ln \left(h_{n\ell}^{(Z)}(r) \right) d\mathbf{r} \right]. \quad (21)$$

where $A_{n\ell}^{(Z)}$ is a normalization constant, $\langle r \rangle_{n\ell}$ is the expected value of the position

$$\langle r \rangle_{n\ell} = \frac{n^2}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right) \right], \quad (22)$$

and

$$h_{n\ell}^{(Z)}(r) = \left[L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)} \left(\frac{2Zr}{n} \right) \right]^2. \quad (23)$$

$L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}$ are the associated Laguerre polynomials. The two integrals of Equation (21) have no closed-form solution [31]. For impenetrable walls, Jiao et al. reported only the first integral since they studied the hydrogen atom under this confinement [31]. There are two important features to mention for the evaluation of these integrals:

1. The first integral vanishes for s orbitals ($\ell = 0$).
2. The second integral does not contribute to the final result for orbitals that satisfy the relationship $n - \ell - 1 = 0$ (no nodes in the wave-function).

The ground state for the *free* hydrogen atom satisfies both conditions and therefore allows an exact analytical expression for the Shannon entropy [32],

$$S_{\rho(1s)}^{(\text{free})} = 3 + \ln \left(\frac{\pi}{Z^3} \right). \quad (24)$$

For other states, numerical techniques are necessary to evaluate Equation (21). The Shannon entropy in configuration space for some states of a *free* hydrogen-like atom is presented in Figure 1. In this figure, it is evident how $S_{\rho}^{(\text{free})}$ decreases when the atomic number Z acquires high values; in fact, this property exhibits negative values for $Z \geq \pi^{1/3}e$, which is obtained from Equation (24). Besides, we expect localization of the electron density for high values of Z , in this sense the electron density is confined for high values of Z . This result is supported by the Shannon entropy in Figure 1. Thus, the smaller is $S_{\rho}^{(\text{free})}$, the bigger is the localization. From Figure 1, we conclude that this result is valid for ground and excited states. This figure is interesting since, if we fix Z , for example $Z = 1$, then we observe that orbitals in the *free* hydrogen atom exhibit different grade of localization because $S_{\rho}^{(\text{free})}(3s) > S_{\rho}^{(\text{free})}(3p) > S_{\rho}^{(\text{free})}(3d) > S_{\rho}^{(\text{free})}(2s) > S_{\rho}^{(\text{free})}(2p) > S_{\rho}^{(\text{free})}(1s)$. This conclusion is completely in accord with those plots presented for the radial distribution function for the hydrogen atom in quantum mechanics books, where the orbital $2s$ is more extended to the $2p$. Furthermore, if we use $\Delta S_{\rho}^{(Z)} = S_{\rho}^{(\text{free})}(Z) - S_{\rho}^{(\text{free})}(Z = 1)$, then this quantity always is negative, which is associated to localization of the electron density. However, we found that this $\Delta S_{\rho}^{(Z)}$ exhibits the same rate as a function of Z . This means that all orbitals in the hydrogen atom give the same response for the localization when the atomic number is increased.

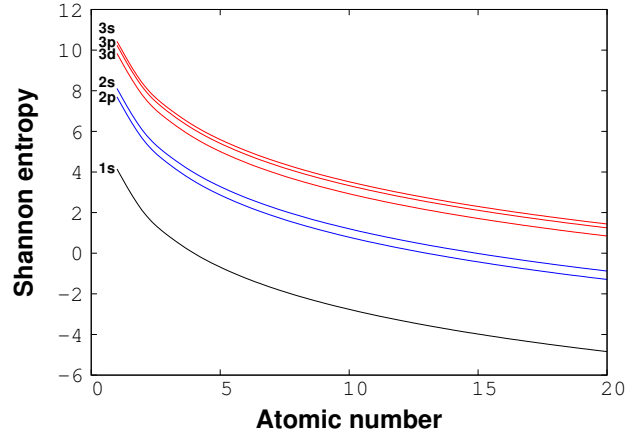


Figure 1. Shannon entropy for several states of a *free* hydrogen-like atom as a function of the atomic number.

3.2. Confined Hydrogen Atom

Now, we discuss ΔS for the four confinements as a function of the confinement radius using as reference the Shannon entropy of the *free* hydrogen atom depicted in Figure 1 for $Z = 1$. For this analysis, the Shannon entropy depends on the confinement potential and the confinement radius r_0 . The change of the Shannon entropy defined as $\Delta S(r_0) = S_\rho(r_0) - S_\rho^{(\text{free})}$ is depicted in Figure 2 for the ground state of the confined hydrogen atom. In this figure, $\Delta S(r_0)$ is presented as a function of r_0 . If the *free* system is used as reference, then, for moderate values of r_0 , all potentials localize to the electron density since $\Delta S < 0$. When r_0 is small, $\Delta S > 0$, except for impenetrable walls [33], and consequently ΔS shows a minimum (except for impenetrable walls). The position of the corresponding minimum and its deepness depend on the confinement potential. The ionization of the hydrogen atom is expected when this atom is confined by a dielectric continuum and a constant potential since in these cases ΔS grows up rapidly. From this figure, we observe such an electron detachment first for the dielectric continuum and after it for the constant potential if we use the *free* atom as the starting point.

The analysis of the confinement imposed by a parabolic potential deserves its own space. From Figure 2, it is clear that, in the limit $r_0 \rightarrow 0$, $\Delta S \rightarrow 0.1121$. This result corresponds to the ΔS between the isotropic harmonic oscillator [32]

$$S_\rho^{(\text{osc})} = \ln(\pi) + \frac{1}{2} \left[\ln\left(\frac{\pi}{\omega^3}\right) + 6\omega \right] \quad (25)$$

and the *free* hydrogen atom. This result suggests that the wave-function for the isotropic harmonic oscillator is more extended than that obtained for the *free* hydrogen atom. To corroborate this suggestion, in Figure 3, we compare the orbital 1s associated to the isotropic harmonic oscillator and the *free* hydrogen atom. In this figure, we observe that in the asymptotic region the wave-function associated to the isotropic harmonic oscillator goes to zero faster than that observed for the *free* hydrogen atom. However, the maximum of the radial distribution function of the isotropic harmonic oscillator is displaced to values of r bigger than that observed for the *free* hydrogen atom. This is a significant result since the Shannon entropy in configuration space gives information of the delocalization of the electron density over the whole domain, which is not restricted only for the asymptotic region.

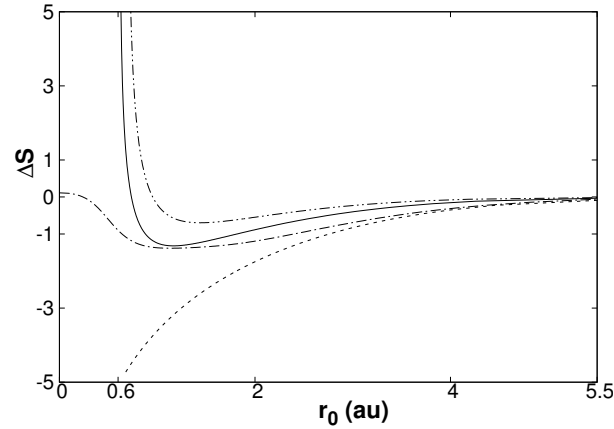


Figure 2. Change in the Shannon entropy of the ground state ($1s$) of the hydrogen atom confined by impenetrable walls (dashed line), finite walls with $U_0 = 0.0$ au (solid line), a dielectric continuum $\epsilon = 80$ (dot-dot-dashed line) and a parabolic potential $\omega = 0.5$ au (dot-dashed line).

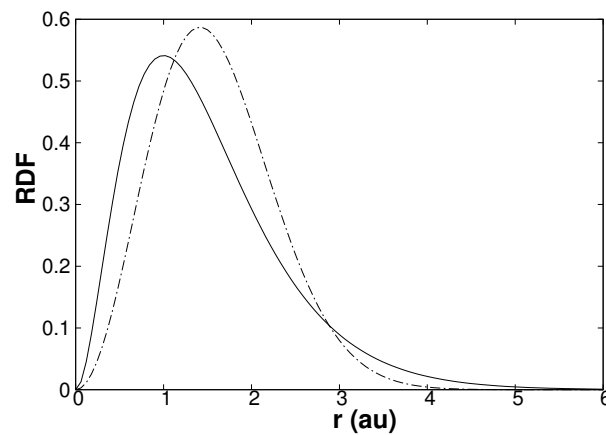


Figure 3. Radial distribution function for the ground state of the free hydrogen atom (solid line) and an isotropic harmonic oscillator with $\omega = 0.5$ au, (dot-dashed line).

For excited states, ΔS exhibits some interesting characteristics which are not present for the ground state. For example, the ΔS associated to $2s$ and $2p$ is presented in Figure 4. From this figure we found that, except for the parabolic potential, the behavior for ΔS is almost the same as that obtained for the ground state. Naturally, these orbitals do not have the same extension and for that reason ΔS exhibit some displacements in these states. However, for the parabolic potential this property presents different number of minima and this number corresponds to the number of nodes in the wave-function plus 1. We analyzed several states to corroborate this result. As an additional example, we present ΔS for the $4s$ state in Figure 5a. In this case, the wave-function has three nodes and consequently we expect four minima in ΔS , which is verified in in this figure.

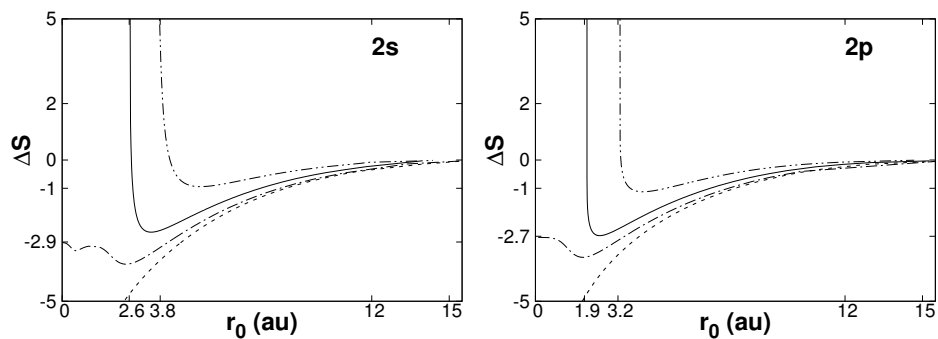


Figure 4. Change in the Shannon entropy of the 2s state of the hydrogen atom confined by impenetrable walls (dashed line), finite walls with $U_0 = 0.0$ au (solid line), a dielectric continuum $\epsilon = 80$ (dot-dot-dashed line) and a parabolic potential $\omega = 0.5$ au (dot-dashed line).

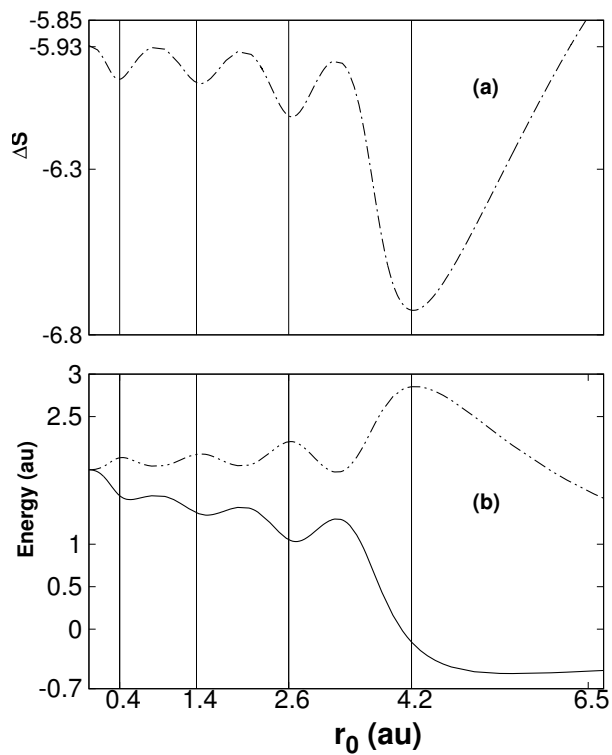


Figure 5. (a) Shannon entropy and (b) kinetic (dot-dot-dashed line) and potential energy (solid line) for the 4s state of the hydrogen atom confined by a parabolic potential ($\omega = 0.5$ au).

Only for the ground state $S_p^{osc} > S_p^{(free)}$, for other states $\Delta S < 0$, which indicates that these states for the isotropic harmonic oscillator are more localized than the corresponding states in the free hydrogen atom. Besides, the position of each minimum for ΔS is also reported in Figure 5a. To explore possible reasons for this behavior, we computed total energy and components of this property for each state.

The kinetic (K) and potential (V) energies are depicted in Figure 5b where we found two limits; one of these limits corresponds to the free hydrogen atom ($r_0 \rightarrow \infty$) and the other to the isotropic harmonic oscillator ($r_0 \rightarrow 0$). From this figure, we observe oscillations in both components of the energy, curiously where the kinetic energy shows a maximum the potential energy exhibits a minimum and vice versa. In the same plot, we report the position of each maximum found for the kinetic energy. If we compare plots in Figure 5, it is evident that maxima of the kinetic energy coincide with minima of ΔS . Thus, if the confinement imposed by the parabolic potential decreases the kinetic energy, then the Shannon entropy in the configuration space will be increased.

4. Conclusions

In this article, we present the Shannon entropy in configuration space associated to the exact electron density of the hydrogen atom confined by four different potentials. The Shannon entropy always decreased when the confinement is imposed by impenetrable walls and the radius of the cavity is reduced. For this case, there is a direct relationship between localization of the electron density and the Shannon entropy in configuration space. Contrary to this behavior, confinements imposed by a dielectric continuum or a constant potential are able to eject an electron for small confinement radii. For these cases, the Shannon entropy grew up rapidly around the zone where the detachment is observed. Thus, large values of the Shannon entropy in configuration space represent delocalization in the electron density. The parabolic potential induced oscillation on the Shannon entropy in configuration space, which is related to oscillations on the energy components. We found that the sites where the kinetic energy is maximum are in the same position of the minima exhibited by the Shannon entropy.

Author Contributions: M.-A.M.-S., R.V. and J.G. contributed in the same way.

Funding: This research was funded by CONACYT, México, through the project FC-2016/2412 and the scholarship 574390.

Acknowledgments: The authors thank the facilities provided by the Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo at the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Michels, A.; Boer, J.D.; Bijl, A. Remarks concerning molecular interaction and their influence on the polarisability. *Physica* **1937**, *4*, 981. [[CrossRef](#)]
2. Sommerfeld, A.; Welker, H. Künstliche Grenzbedingungen beim Keplerproblem. *Ann. Phys.* **1938**, *32*, 56–65. [[CrossRef](#)]
3. Jortner, J.; Coulson, C.A. Environmental effects on atomic energy levels. *Mol. Phys.* **1961**, *24*, 451–464. [[CrossRef](#)]
4. Gorecki, J.; Byers-Brown, W. Padded-box model for the effect of pressure on helium. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **1988**, *21*, 403–410. [[CrossRef](#)]
5. Connerade, J.P.; Dolmatov, V.K.; Lakshmi, P.A.; Manson, S.T. Electron structure of endohedrally confined atoms: Atomic hydrogen in an attractive shell. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **1999**, *32*, L239–L245. [[CrossRef](#)]
6. Dolmatov, V. Photoionization of Atoms Encaged in Spherical Fullerenes. *Adv. Quantum Chem.* **2009**, *58*, 13–68.
7. Ivanov, S.; Burke, K.; Levy, M. Exact high-density limit of correlation potential for two-electron density. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10262–10268. [[CrossRef](#)]

8. Ludeña, E.V. Exact analytic total energy functional for Hooke's atom generated by local-scaling transformations. *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *99*, 297–907. [[CrossRef](#)]
9. Martínez-Sánchez, M.A.; Rodríguez-Bautista, M.; Vargas, R.; Garza, J. Solution of the Kohn–Sham equations for many-electron atoms confined by penetrable walls. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 207. [[CrossRef](#)]
10. Duarte-Alcaráz, F.A.; Martínez-Sánchez, M.A.; Rivera-Almazo, M.; Vargas, R.; Rosas-Burgos, R.A.; Garza, J. Testing one-parameter hybrid exchange functionals in confined atomic systems. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2019**, *52*, 135002. [[CrossRef](#)]
11. Sarsa, A.; Buendía, E.; Gálvez, F.J. Multi-configurational explicitly correlated wave functions for the study of confined many electron atoms. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2016**, *49*, 145003. [[CrossRef](#)]
12. Gálvez, F.J.; Buendía, E.; Sarsa, A. Confinement effects on the electronic structure of M-shell atoms: A study with explicitly correlated wave functions. *Int. J. Quantum Chem.* **2017**, *117*, e25421. [[CrossRef](#)]
13. Ludeña, E.V. SCF Hartree–Fock calculations of ground state wavefunctions of compressed atoms. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 1770. [[CrossRef](#)]
14. Connerade, J.P.; Dolmatov, V. Controlling orbital collapse from inside and outside a transition element. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **1998**, *31*, 3557–3564. [[CrossRef](#)]
15. Connerade, J.P.; Dolmatov, V.; Lakshmi, P.A. The filling of shells in compressed atoms. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2000**, *33*, 251–264. [[CrossRef](#)]
16. Garza, J.; Vargas, R.; Vela, A. Numerical self-consistent-field method to solve the Kohn–Sham equations in confined many-electron atoms. *Phys. Rev. E* **1998**, *58*, 3949–3954. [[CrossRef](#)]
17. Sen, K.D.; Garza, J.; Vargas, R.; Vela, A. Effective pressure induced electronic transition in spherically confined alkali metal atoms. *Proc. Indian Nat. Sci. Acad.* **2004**, *70A*, 675.
18. Guerra, D.; Vargas, R.; Fuentealba, P.; Garza, J. Modeling pressure effects on the electronic properties of Ca, Sr, and Ba by the confined atoms model. *Adv. Quantum Chem.* **2009**, *58*, 1.
19. Rodríguez-Bautista, M.; Díaz-García, C.; Navarrete-López, A.M.; Vargas, R.; Garza, J. Roothaan's approach to solve the Hartree–Fock equations for atoms confined by soft walls: Basis set with correct asymptotic behavior. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 034103. [[CrossRef](#)]
20. Rodríguez-Bautista, M.; Vargas, R.; Aquino, N.; Garza, J. Electron-density delocalization in many-electron atoms confined by penetrable walls: A Hartree–Fock study. *Int. J. Quantum Chem.* **2018**, *118*, 2018. [[CrossRef](#)]
21. Shannon, C.E. A mathematical theory of communication. *Bell Syst. Tech. J.* **1948**, *27*, 379–423. [[CrossRef](#)]
22. Corso, H.H.; Laguna, H.G.; Sagar, R.P. Localization-delocalization phenomena in a cyclic box. *J. Math. Chem.* **2012**, *50*, 233–248. [[CrossRef](#)]
23. Corso, H.H.; Castaño, E.; Laguna, H.G.; Sagar, R.P. Measuring localization-delocalization phenomena in a quantum corral. *J. Math. Chem.* **2013**, *51*, 179–193. [[CrossRef](#)]
24. Sen, K.D. Characteristic features of Shannon information entropy of confined atoms. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 074110. [[CrossRef](#)]
25. Mukherjee, N.; Roy, A.K. Information-entropic measures for non-zero l states of confined hydrogen-like ions. *Eur. Phys. J. D* **2018**, *72*, 118. [[CrossRef](#)]
26. Mukherjee, N.; Roy, A.K. Information-entropic measures in free and confined hydrogen atom. *Int. J. Quantum Chem.* **2018**, *118*, e25596. [[CrossRef](#)]
27. Aquino, N.; Campoy, G.; Montgomery, H.E. Highly Accurate Solutions for the Confined Hydrogen Atom. *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 1548–1558. [[CrossRef](#)]
28. Ley-Koo, E.; Rubinstein, S. The hydrogen atom within spherical boxes with penetrable walls. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 351–357. [[CrossRef](#)]
29. Martínez-Sánchez, M.A.; Aquino, N.; Vargas, R.; Garza, J. Exact solution for the hydrogen atom confined by a dielectric continuum and the correct basis set to study many-electron atoms under similar confinements. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *690*, 14–19. [[CrossRef](#)]
30. Gadre, S.R.; Sears, S.B.; Chakravorty, S.J.; Bendale, R.D. Some novel characteristics of atomic information entropies. *Phys. Rev. A* **1985**, *32*, 2602–2606. [[CrossRef](#)]

31. Jiao, L.; Zan, L.; Zhang, Y.; Ho, Y. Benchmark values of Shannon entropy for spherically confined hydrogen atom. *Int. J. Quantum Chem.* **2017**, *117*, e25375. [[CrossRef](#)]
32. Yáñez, R.J.; Van Assche, W.; Dehesa, J.S. Position and momentum information entropies of the D-dimensional harmonic oscillator and hydrogen atom. *Phys. Rev. A* **1994**, *50*, 3065–3079. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Aquino, N.; Flores-Riveros, A.; Rivas-Silva, J. Shannon and Fisher entropies for a hydrogen atom under soft spherical confinement. *Phys. Lett. A* **2013**, *377*, 2062–2068. [[CrossRef](#)]



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

MATHEMATICS RESEARCH DEVELOPMENTS

Asymptotic Behavior

An Overview

Steve P. Riley
Editor

NOVA

Complimentary Contributor Copy

CONTENTS

Preface		vii
Chapter 1	Oscillation Criteria for First Order Partial Dynamic Equations with Several Delays on Time Scales <i>Svetlin G. Georgiev</i>	1
Chapter 2	Asymptotic Behavior in Quantum-Field Models from Schwinger-Dyson Equations <i>V. E. Rochev</i>	53
Chapter 3	Asymptotic Behavior for the Hydrogen Atom Confined by Different Potentials <i>Michael-Adán Martínez-Sánchez, Rubicelia Vargas and Jorge Garza</i>	101
Index		133
Related Nova Publications		137

Complimentary Contributor Copy

Chapter 3

**ASYMPTOTIC BEHAVIOR FOR
THE HYDROGEN ATOM CONFINED
BY DIFFERENT POTENTIALS**

*Michael-Adán Martínez-Sánchez, Rubicelia Vargas
and Jorge Garza**

Departamento de Química
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Iztapalapa, México City, México

Abstract

The exact wave function of the *free* hydrogen atom has been used to design basis sets employed for the study of many-electron atoms; however, when we take into account the impact of the environment in which is immersed an atom, the behavior of the wave function is different from that showed by the free atom. In this chapter, we discuss the exact analytical solution of the Schrödinger equation corresponding to the hydrogen atom confined by four spherical potentials: I) Infinite potential. II) Parabolic potential. III) Constant potential. IV) Dielectric continuum. All these potentials are applied in the region $r \geq r_0$ where r_0 constitutes a confinement radius. In all cases, the potential $-Z/r$ is defined in the region $r < r_0$. As a general conclusion we found that the wave function decays faster in the following ordering: Pot. I > Pot. II > Pot. III > Pot. IV. The analytical expression for the exact wave function shows how the

*Corresponding Author's E-mail: jgo@xanum.uam.mx.

Complimentary Contributor Copy

asymptotic behavior is for each potential and consequently this information suggests how to build a basis set to study the electronic structure of many-electron atoms under the same spatial restrictions. Thus, we present results when Gaussian functions are used as a basis set in the Ritz method and we contrast its results with those obtained by the exact solution for the confined hydrogen atom.

Keywords: correct asymptotic behavior, confined atoms, exact solution, ground and excited states, penetrable and impenetrable walls

1. INTRODUCTION

The hydrogen atom is a cornerstone in quantum mechanics since this system is one of the first applications given by Schrödinger to show the importance of his equation. [1] With the analytical solution of this system, quantum chemistry people proposed the Ritz method to study the electronic structure of many-electron atoms and molecules through Slater type orbitals (STO) defined as

$$R_{\text{STO}}(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}, \quad (1)$$

where N represents a normalization constant, n is a positive integer and ζ is an exponent that minimizes the total energy. John C. Salter based his proposal on “the asymptotic form at large distances for a hydrogen-like wave function” [2]. Without a doubt this proposal was the key for the development of quantum chemistry. Thus, the analytical solution of the hydrogen atom provided one way to build basis sets for atoms and molecules. Currently, many quantum chemistry codes use Gaussian type orbitals (GTO) [3]

$$R_{\text{GTO}}(r) = Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2}. \quad (2)$$

The main reason to use GTOs instead STOs is the numerical work involved in the evaluation of two-electron integrals for molecular systems [4, 5, 6], since there are recurrence relations with GTOs that alleviate the computational effort. However, for atomic systems STOs are the best alternative to represent Hartree-Fock [7] or Kohn-Sham [8] orbitals in quantum chemistry.

In addition to the *free* hydrogen atom, there are several reports where this system is confined under different spatial restrictions and the corresponding Schrödinger equation is solved analytically. The study of the confined hydrogen atom, in general, has been focused on this atom centered within a spherical

Complimentary Contributor Copy

cavity of radius r_0 with a potential, in atomic units (au), defined as

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & 0 \leq r < r_0 \\ V_c & r_0 \leq r < \infty \end{cases}, \quad (3)$$

where Z is the atomic number and V_c represents a confinement potential. Thus, within the cavity ($r < r_0$) the potential corresponds to the nucleus-electron interaction, and for $r \geq r_0$ the potential is designed to simulate different physical environments. The first confinement proposed to simulate high pressures over the hydrogen atom is related to the potential

$$V_c = \infty. \quad (4)$$

Since the confinement potential is infinite, the wave function and the corresponding electron density are canceled on the surface of the cavity, for that reason this model is named in several ways, as impenetrable walls model or hard walls model. Such a model was introduced by Michels et al. [9], these authors applied this model on the hydrogen atom to simulate extreme pressures, and they found a reasonable comparison between their results and experimental data. To approximate this problem, with many-electron atoms as main target, Ludeña proposed as basis set [10, 11]

$$R_{\text{Imp}}(r) = R_{\text{STO}}(r) \left(1 - \frac{r}{r_0}\right). \quad (5)$$

In this way, the basis set for impenetrable walls is a STO times a cutoff function, which ensures that the wave function is zero at $r = r_0$. This basis set has been used to study several properties of many-electron atoms by using wave function techniques [11, 12, 13, 14, 15]. In the best of our knowledge this basis set has been used only by our group to study the electronic structure through the density functional theory [16, 17].

The impenetrable walls model gives an idea about atoms under extreme pressures, unfortunately, the pressure is overestimated since the total energy grows up rapidly for small confinement radii. For that reason, penetrable potentials have been reported to alleviate the mentioned issue involved with impenetrable walls [18]. Ley-Koo and Rubinstein proposed a penetrable walls model as [19]

$$V_c = U_0, \quad (6)$$

Complimentary Contributor Copy

where U_0 is a constant and in consequence, constitutes a well of finite height. Such a potential was useful to reproduce experimental pressures over the helium atom [18]. The analytical solution for the hydrogen atom under this confinement shows that the asymptotic behavior of the wave function must be

$$R_{\text{fnt}}(r) \sim r^{-\ell-1} e^{-\kappa r}, \quad (7)$$

with ℓ as the angular-momentum quantum number and κ is a parameter related to the constant potential U_0 . From this expression we observe that for the lowest value of the angular momentum ($\ell = 0$) we have

$$R_{\text{fnt}}(r) \sim r^{-1} e^{-\kappa r}. \quad (8)$$

This result shows that the wave function will be canceled faster than the *free* atom for high values of r , which has sense since the corresponding wave function is attenuated in classically forbidden regions.

The analytical solution expressed in equation (7) inspired to Rodriguez-Bautista et al. to suggest the basis set [20]

$$R_{\text{STO-m}}(r) = \begin{cases} R_{\text{STO}}(r) & r < r_0, \\ N_{\text{out}} r^{-\ell-1} e^{-\alpha r} & r \geq r_0. \end{cases} \quad (9)$$

Such a basis set was used successfully to solve Hartree-Fock and Kohn-Sham equations for many-electron atoms confined by penetrable walls [20, 16], where some properties present a behavior quite different than that observed for atoms confined by impenetrable walls or for *free* atoms. We want to mention an interesting result observed for this confinement; the confinement induces an ionization process in an atom when the confinement radius acquires small values. Right before to this critical confinement radius, r_{crit} , the electron is spread over the classically forbidden region, which has been measured through the Shannon entropy in configuration space [21].

For many years, a dielectric continuum has been used to model solvent effects on atoms and molecules [22, 23]. In this solvent model, atoms or molecules are inside of a cavity within a dielectric continuum, in other words, the dielectric confines atoms or molecules, which has been recognized from early stages of this model [24]. For this case, the confinement is modeled as

$$V_c = -\frac{Z}{\epsilon r}, \quad (10)$$

Complimentary Contributor Copy

where ϵ is the relative permittivity. This confinement imposes penetrable walls in a different way to that proposed by Ley-Koo and Rubinstein through equation (6) and consequently the wave function associated to this problem is different than that presented in equation (7). In particular, from the exact analytical solution of the hydrogen atom immersed in a dielectric continuum, Martínez-Sánchez et al. found that the asymptotic behavior for this confinement is [25]

$$R_{\text{dlc}}(r) \approx N r^{\beta} e^{-\alpha r}, \quad (11)$$

where α and β are real numbers (β is not necessarily an integer) and therefore this solution does not correspond to a STO, and this is not the same to that found by Ley-Koo and Rubinstein for a constant potential.

The confinements presented at this point can be divided into two groups: 1) Finite potentials and, 2) infinite potentials. The finite potentials impose penetrable walls and the infinite potential mentioned in this chapter impose impenetrable walls. However, the potential

$$V_c = \frac{1}{2} \omega^2 r^2, \quad (12)$$

is infinite when $r \rightarrow \infty$, although unlike the infinite potential, this potential is increased gradually in this limit and therefore it has associated penetrable walls. Thus, it is interesting the study of this confinement to compare its results with those obtained by other confinement potentials. It is worth to note that such a comparison has not been yet reported elsewhere.

In this chapter we discuss an approach to solve analytically the Schrödinger equation for the hydrogen atom confined by the four potentials mentioned above and we compare the results generated by all these confinements. Finally, with the analytical solution of the Schrödinger equation for the hydrogen atom confined by four potentials we do build a basis set of GTOs to analyze its performance concerning exact results.

2. EXACT ANALYTICAL SOLUTION OF THE SCHRÖDINGER EQUATION

The exact solution of the Schrödinger equation for the hydrogen atom confined by a constant potential was provided by Ley-Koo and Rubinstein [19]. Martínez-Sánchez et al. followed such a procedure to find the exact solution

Complimentary Contributor Copy

of the confinement imposed by a dielectric continuum. This procedure can be summarized in the following recipe: **A)** Write the wave function as a power series within the region $r < r_0$. **B)** Write the wave function in terms of confluent hypergeometric functions in the region $r \geq r_0$. **C)** Impose boundary conditions to find the r_0 which corresponds to a fixed energy. Such a technique has been employed to solve the problems associated to equations (6) and (10) and it will be applied to solve the problem of the parabolic potential.

The four confinements considered in this chapter exhibit spherical symmetry and consequently the solution can be written as a product of a radial part and an angular contribution. The spherical harmonics functions are solutions of the angular part and the radial equation, in u is given by

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + v(r) \right] R(r) = \xi R(r), \quad (13)$$

where ξ is the total energy of the system and $v(r)$ is the potential defined in equation (3).

2.1. Solution within the Cavity ($r < r_0$)

Inside the cavity, the differential equation to solve is

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right] R_{\text{in}}(r) = \xi R_{\text{in}}(r). \quad (14)$$

The solution of this equation is written as [26]

$$R_{\text{in}}(r) = Ar^\ell \Phi(r), \quad (15)$$

where A is a normalization constant and $\Phi(r)$ must satisfy

$$\left[r \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2(\ell+1) \frac{\partial}{\partial r} + 2Z + 2\xi r \right] \Phi(r) = 0. \quad (16)$$

Proposing $\Phi(r)$ as a series expansion,

$$\Phi(r) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i r^i, \quad (17)$$

Complimentary Contributor Copy

the coefficients must satisfy a three terms recurrence relation

$$c_{i+2} = -\frac{2(Zc_{i+1} + \xi c_i)}{(i+2)(i+2\ell+3)}, \quad (18)$$

with

$$c_1 = -\frac{Z}{\ell+1}c_0. \quad (19)$$

By convenience, $c_0 = 1$ without loss of generality since the normalization is imposed over A . At this point, the solution is the same within this region for the four potentials considered in this chapter.

2.2. Solution outside the Cavity ($r \geq r_0$)

In this interval of r each confinement potential yields a different form for the differential equation to find the corresponding analytical solution. However, with an appropriate transformation we can obtain the Kummer's equation [27],

$$\left[x \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (b-x) \frac{\partial}{\partial x} - a \right] f(x) = 0. \quad (20)$$

This differential equation has two linearly independent solutions reported in the literature as $M(a, b, x)$ (confluent hypergeometric function of the first kind) and $U(a, b, x)$ (confluent hypergeometric function of the second kind). For an infinite potential this equation is not valid since for this case the wave function is zero in this region. Let us obtain the corresponding transformation for each potential to obtain equation (20).

Constant Potential ($V_c = U_0$)

For this case, the confinement potential is a constant and the differential equation to solve is

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + U_0 \right] R_{\text{fnt}}(r) = \xi R_{\text{fnt}}(r). \quad (21)$$

Here, the solution found by E. Ley Koo and S. Rubinstein is written as [19]

$$R_{\text{fnt}}(r) = B_{\text{fnt}} r^{-\ell-1} e^{-\kappa r} f(r), \quad (22)$$

Complimentary Contributor Copy

where B_{fnt} is a normalization constant in this region and the parameter κ is defined as

$$\kappa = \sqrt{2(U_0 - \xi)}, \quad (23)$$

such that $f(r)$ must satisfy

$$\left[r \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2(\ell + \kappa r) \frac{\partial}{\partial r} + 2\ell\kappa \right] f(r) = 0. \quad (24)$$

To obtain the Kummer's equation, it is convenient to use the following scaling

$$x = 2\kappa r. \quad (25)$$

In this way equation (24) is transformed in (20) with

$$a = -\ell, \quad (26)$$

and

$$b = -2\ell. \quad (27)$$

For this potential, it is useful to use the solution $f(x) = M(a, b, x)$, which in this case becomes as a polynomial of degree ℓ ; i.e. $f(x) = P_\ell(x)$. For example,

$$P_\ell(x) = \begin{cases} 1, & \ell = 0, \text{ s states} \\ 1 + \frac{1}{2}x, & \ell = 1, \text{ p states} \\ 1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{12}x^2, & \ell = 2, \text{ d states} \\ 1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{10}x^2 + \frac{1}{120}x^3, & \ell = 3, \text{ f states} \end{cases} \quad (28)$$

As we mentioned previously, the asymptotic behavior of the radial wave function for this potential is

$$R_{\text{fnt}}(r) \sim r^{-\ell-1} e^{-\sqrt{2(U_0-\xi)}r}. \quad (29)$$

In this case, bound states lie in the energy spectrum

$$E_n^{\text{free}} < \xi < U_0, \quad (30)$$

where E_n^{free} is the free hydrogen atom energy. If $\xi > U_0$, the electron is no longer bound to the nucleus and its behavior is like a free particle.

Complimentary Contributor Copy

Dielectric Continuum ($V_c = -\frac{Z}{\epsilon r}$)

The differential equation associated to this potential has the form

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{\epsilon r} \right] R_{\text{dlc}}(r) = \xi R_{\text{dlc}}(r). \quad (31)$$

In principle, equations (14) and (31) are practically the same, however, in this region $R_{\text{dlc}}(r) \rightarrow 0$ as $r \rightarrow \infty$, for that reason Martínez-Sánchez et al. suggested the following solution [25]

$$R_{\text{dlc}}(r) = B_{\text{dlc}} r^\ell e^{-\sqrt{-2\xi}r} f(r). \quad (32)$$

Here $f(r)$ must satisfy

$$\left[r \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2 \left(\ell + 1 - \sqrt{-2\xi}r \right) \frac{\partial}{\partial r} + 2 \left(\frac{Z}{\epsilon} - (\ell + 1)\sqrt{-2\xi} \right) \right] f(r) = 0. \quad (33)$$

To solve this equation, the next scaling is convenient

$$x = 2\sqrt{-2\xi}r, \quad (34)$$

in consequence, equation (33) is transformed in (20) with

$$a = \ell + 1 - \frac{Z}{\epsilon\sqrt{-2\xi}}, \quad (35)$$

and

$$b = 2(\ell + 1). \quad (36)$$

Contrary to the constant potential, in this case $f(x) = U(a, b, x)$ is the solution to be used. For this potential, the radial wave function exhibits the asymptotic behavior

$$R_{\text{dlc}}(r) \sim r^{-\left(1 - \frac{Z}{\epsilon\sqrt{-2\xi}}\right)} e^{-\sqrt{-2\xi}r}. \quad (37)$$

As in the previous case, the asymptotic behavior of the wave function is governed by an exponential; however, for this potential the exponent of the pre-exponential factor is not necessarily an integer and also depends on the energy ξ and the relative permittivity ϵ .

For bound states, the energy spectrum in which we are interested is

$$E_n^{\text{free}} < \xi < 0. \quad (38)$$

Complimentary Contributor Copy

Parabolic Potential ($V_c = \frac{1}{2}\omega^2 r^2$)

In the best of our knowledge this is the first time that the hydrogen atom is confined by a parabolic potential coupled with a Coulomb interaction, which could be useful to simulate a plasma [28]. For this case, the differential equation to solve is

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2}\omega^2 r^2 \right] R_{\text{prb}}(r) = \xi R_{\text{prb}}(r), \quad (39)$$

For the solution of this differential equation, we propose

$$R_{\text{prb}}(r) = B_{\text{prb}} r^\ell e^{-\frac{1}{2}\omega r^2} f(r). \quad (40)$$

This proposal gives a differential equation for $f(r)$

$$\left[r \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2(\ell+1 - \omega r^2) \frac{\partial}{\partial r} + [2\xi - \omega(2\ell+3)]r \right] f(r) = 0. \quad (41)$$

In this case we use a non-linear scaling,

$$x = \omega r^2, \quad (42)$$

to transform equation (41) in equation (20) with

$$a = \frac{1}{2} \left(\ell + \frac{3}{2} - \frac{\xi}{\omega} \right), \quad (43)$$

and

$$b = \ell + \frac{3}{2}. \quad (44)$$

For this confinement $f(x) = U(a, b, x)$ is the best choice for the solution, which is responsible of the asymptotic behavior of the wave function

$$R_{\text{prb}}(r) \sim r^{-\frac{1}{2}} \left(3 - \frac{2\xi}{\omega} \right) e^{-\frac{1}{2}\omega r^2}. \quad (45)$$

For all potentials considered in this chapter, this is the potential where the asymptotic behavior of the wave function is commanded by a Gaussian function.

Complimentary Contributor Copy

To have an idea about the energy spectrum of bound states, we have to consider the limit $r_0 \rightarrow 0$. When we reach this limit, there is no more Coulomb contribution and; in consequence, the electron only experiences the action of the parabolic potential; therefore, the energy spectrum of bound states must be

$$E_n^{\text{free}} < \xi < E_{n',\ell}^{\text{osc}} \tag{46}$$

where $E_{n',\ell}^{\text{osc}}$ is the energy of an isotropic harmonic oscillator

$$E_{n',\ell}^{\text{osc}} = (4n' + 2\ell + 3) \frac{\omega}{2}, \tag{47}$$

and $n' = 0, 1, 2, 3, \dots$ is a quantum number related to the number of nodes of the radial wave function of the isotropic harmonic oscillator. Therefore $n' \neq n$.

2.3. Imposing Boundary Conditions

For potentials defined in two regions, the solution and its first derivative must be continuous at $r = r_0$,

$$R_{\text{in}}(r) \Big|_{r=r_0} = R_{\text{out}}(r) \Big|_{r=r_0}, \tag{48}$$

and

$$\frac{\partial R_{\text{in}}(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = \frac{\partial R_{\text{out}}(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_0}. \tag{49}$$

The first condition gives a relation between normalization constants, and the second condition (using logarithmic derivatives) provides one way to obtain the confinement radius r_0 . Let us apply these conditions on equations (15), (22), (32) and (40).

Finite Potential ($V_c = U_0$)

First condition

$$B_{\text{fnt}} = A \frac{r_0^{2\ell+1} e^{\kappa r_0} \Phi(r_0)}{P_\ell(x_0)}. \tag{50}$$

Second condition

$$r_0 \left[\Phi'(r_0) P_\ell(x_0) - \Phi(r_0) P_\ell'(x_0) \right] + (2\ell + 1 + \kappa r_0) \Phi(r_0) P_\ell(x_0) = 0. \tag{51}$$

where $x_0 = 2\kappa r_0$ and κ is defined in equation (23).

Continuum Dielectric ($V_c = -\frac{Z}{\epsilon r}$)

First condition

$$B_{\text{dlc}} = A \frac{e^{\sqrt{-2\xi}r_0} \Phi(r_0)}{U(a, b, x_0)}. \quad (52)$$

Second condition

$$\left(\Phi'(r_0) + \sqrt{-2\xi} \Phi(r_0) \right) U(a, b, x_0) + 2 \left((\ell + 1) \sqrt{-2\xi} - \frac{Z}{\epsilon} \right) \Phi(r_0) U(a+1, b+1, x_0) = 0. \quad (53)$$

This equation was obtained by using the property

$$\frac{\partial}{\partial x} U(a, b, x) = -a U(a+1, b+1, x). \quad (54)$$

Here $x_0 = 2\sqrt{-2\xi}r_0$ and the parameters a and b are defined in equations (35) and (36), respectively.

Parabolic Potential ($V_c = \frac{1}{2}\omega^2 r^2$)

First condition

$$B_{\text{prb}} = A \frac{e^{\frac{1}{2}\omega r_0^2} \Phi(r_0)}{U(a, b, x_0)}. \quad (55)$$

Second condition

$$\left(\Phi'(r_0) + \omega r_0 \Phi(r_0) \right) U(a, b, x_0) + 2a\omega r_0 \Phi(r_0) U(a+1, b+1, x_0) = 0. \quad (56)$$

Here $x_0 = \omega r_0^2$ and the parameters a and b are defined in equations (43) and (44), respectively.

For equations (51), (53) and (56) we have used the notation

$$\Phi'(r_0) = \left. \frac{\partial \Phi(r)}{\partial r} \right|_{r=r_0}. \quad (57)$$

Finally, a complete description of the radial wave function is obtained when the normalization constants satisfy the condition

$$\int_0^{r_0} r^2 R_{\text{in}}(r)^2 dr + \int_{r_0}^{\infty} r^2 R_{\text{out}}(r)^2 dr = 1. \quad (58)$$

Complimentary Contributor Copy

Impenetrable Wall

This is the only case where $R_{\text{out}}(r) = 0$, therefore, we need to calculate only the zeros of the power series by fixing a finite number of terms (n_T), i.e.

$$\Phi(r) = \sum_{i=0}^{n_T} c_i r^i = 0. \quad (59)$$

3. RESULTS

To obtain the solution of the hydrogen atom confined by the four potentials considered in this chapter we fixed Z , ℓ and U_0 for the constant potential, ϵ for the dielectric continuum and ω for the parabolic potential. With this information there are two ways to carry out numerical calculations:

1. Fix ξ to obtain the confinement radius, r_0 .
2. Fix r_0 to obtain the corresponding energy, ξ .

In this chapter we use both options, thus we solved equations (51), (53), (56), and (59) by using Mathematica v11.2 [29] with $n_T = 26$ for the series expansion in equation (15).

3.1. Ground State of the Confined Hydrogen Atom

3.1.1. Total Energy

In this section, we present the total energy and its contributions for the ground state ($n = 1$, $\ell = 0$) of the hydrogen atom confined by the four potentials considered in this chapter. As we mentioned above, in our approach, the total energy is the input to obtain the corresponding confinement radius, or vice versa, r_0 is the entry to obtain ξ . For both cases, the corresponding results are presented in Tables 1 and 2. In both tables we used two values for each potential: a) $\epsilon = 2.5$ and 80.0, b) $U_0 = 0.0$ and 0.5 au, c) $\omega = 0.5$ and 1.0 au. Results related to hard walls are also included in these tables. The impact of the potential imposed on the confinement radius is evidenced in Table 1. To build this table we fixed the energy and we found the corresponding confinement radius.

From here we do observe that if the barrier height is large then the confinement radius is also large. In other words, in a confinement process the energy responds quickly even for large r_0 when the corresponding confinement potential

Complimentary Contributor Copy

Table 1. Confinement radius versus total energy for the hydrogen atom confined by four potentials. Energy (ξ), confinement radius (r_0), constant potential (U_0) and ω in atomic units. In this case ξ is the input to solve the corresponding Kummer's equation and r_0 is the solution

ξ	Confinement radius (r_0)						
	Dielectric continuum (U_0)		Constant potential (ϵ)		Parabolic potential (ω)		Inf. potential
	2.5	80.0	0.0	0.5	0.5	1.0	
-0.490	2.90788	3.13972	3.14529	3.56504	3.88423	4.10496	4.33779
-0.400	1.53269	1.77460	1.78020	2.08718	2.17514	2.46196	2.81127
-0.300	1.10203	1.37122	1.34720	1.65794	1.66654	1.95474	2.37974
-0.200	0.80832	1.13235	1.13899	1.41510	1.38330	1.65991	2.13197
-0.125	0.55933	0.99245	1.00000	1.28408	1.23305	1.49926	2.00000
-0.085	0.23426	0.92241	0.93078	1.22506	1.16603	1.42684	1.94123

exhibits high values. Thus, for a fixed energy $r_0^{\text{infty}} > r_0^{\text{parab}} > r_0^{\text{const}} > r_0^{\text{dielec}}$. A summary of this result is presented in Figure 1 where we observe that impenetrable walls increase rapidly the total energy. Contrary to this result, the confinement imposed by a dielectric continuum gives the smallest changes between these potentials. Thus, hard walls cannot be used to simulate the behavior obtained when a dielectric continuum potential is used to mimic solvent effects. Constant and parabolic potentials give confinement radii between those obtained by the infinite potential and the dielectric continuum. For the infinite potential, the total energy grows up infinitely when the confinement radius is reduced. However, the other three potentials present upper bounds for this property. For the dielectric continuum the upper bound is zero (see equation 38), for a constant potential this upper bound is precisely U_0 (see equation 30) and for the parabolic potential the upper bound is that imposed by the harmonic oscillator (see equation 46) since when the confinement radius is zero the potential becomes the harmonic oscillator. These upper bounds are presented as horizontal lines in Figure 1.

From this figure we appreciate that upper bounds for the constant potential and the dielectric continuum are reached for $r_0 = 0.644281$ au and $r_0 = 0.618786$ au, respectively. It means that for these confinement radii the hydrogen atom is ionized.

Complimentary Contributor Copy

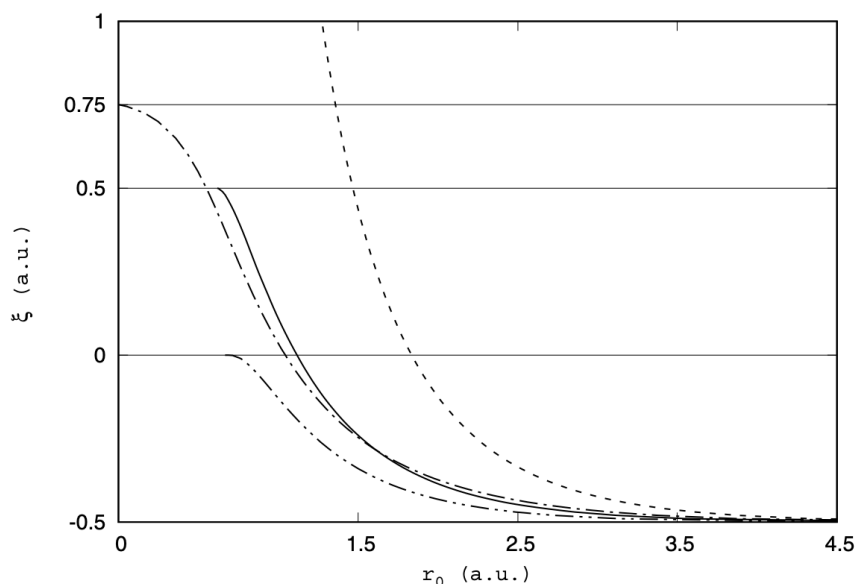


Figure 1. Total energy (ξ) as a function of the radius of the cavity (r_0) for the hydrogen atom confined by impenetrable walls (dashed line), parabolic potential (dot-dashed line $\omega = 0.5$ au), constant potential (solid line $U_0 = 0.5$ au), and dielectric continuum (dot-dot-dashed line $\epsilon = 80$).

In Table 2 the confinement radius, r_0 was the input of the Kummer's equation and the energy represents the solution. This approach is similar to draw a vertical line in the plot of Figure 1. According to the previous paragraph, if we fix r_0 then the infinite potential delivers the highest energy. It is worth noting that there are small values for r_0 where there is no solution for the Kummer's equation since for these confinement radii the hydrogen atom is already ionized.

3.1.2. Components of the Energy

By construction, several properties must be evaluated in two regions since the wave function of the hydrogen atom is defined by $R_{in}(r)$ for $r < r_0$, and $R_{out}(r)$

Complimentary Contributor Copy

Table 2. Total energy for the ground state of the hydrogen atom within a sphere of radius r_0 confined by four potentials. Energy (ξ), confinement radius (r_0), constant potential (U_0) and ω in atomic units. In this case r_0 is the input to solve the corresponding Kummer's equation and ξ is the solution

r_0	Total energy (ξ)						
	Dielectric continuum (U_0)		Constant potential (ϵ)		Parabolic potential (ω)		Inf. potential
	2.5	80.0	0.0	0.5	0.5	1.0	
1.0	-0.26720	-0.12927	-0.12500	0.11097	0.03531	0.26516	2.37399
2.0	-0.45407	-0.43186	-0.43122	-0.38511	-0.37348	-0.31202	-0.12500
3.0	-0.49144	-0.48734	-0.48722	-0.47592	-0.46660	-0.45225	-0.42397
4.0	-0.49847	-0.49770	-0.49767	-0.49496	-0.49150	-0.48836	-0.48327
5.0	-0.49973	-0.49959	-0.49958	-0.49899	-0.49800	-0.49735	-0.49641

for $r \geq r_0$. Thus, the kinetic energy (KE) is obtained from two integrals

$$\begin{aligned} \text{KE} = & \int_0^{r_0} dr r^2 R_{\text{in}}^*(r) \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{\text{in}}(r) \\ & + \int_{r_0}^{\infty} dr r^2 R_{\text{out}}^*(r) \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{\text{out}}(r). \end{aligned} \quad (60)$$

We present this expression to show that KE has two components, one of them uses the wave function in the classically forbidden region $r \geq r_0$, which is interesting since the corresponding integral will be negative or zero for that region.

The kinetic energy as a function of the confinement radius is presented in Figure 2 for each confinement considered in this chapter. This figure shows interesting features of KE when the hydrogen atom is submitted to different confinements. For example, the confinement imposed by impenetrable walls increases KE always when the confinement radius is reduced. In fact, for this confinement the second integral does not appear in equation (60). This energy component exhibits a different behavior for penetrable potentials since in these cases KE reaches a maximum value and acquires smaller values than those delivered by the free atom for small confinement radii. For the parabolic potential, in the limit $r_0 \rightarrow 0$ the KE corresponds to that exhibited by the harmonic oscil-

Complimentary Contributor Copy

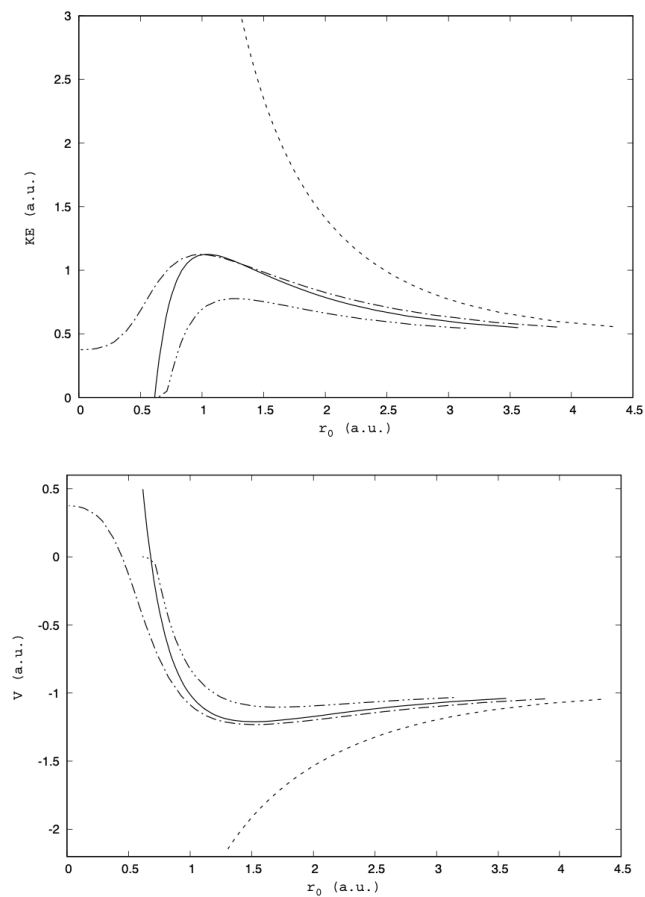


Figure 2. Kinetic energy (KE) and potential energy (V) as functions of r_0 for the hydrogen atom confined by impenetrable walls (dashed line), parabolic potential (dot-dashed line $\omega = 0.5$ a.u.), constant potential (solid line $U_0 = 0.5$ a.u.), and dielectric continuum (dot-dot-dashed line $\epsilon = 80$).

lator. For constant and dielectric continuum potentials, the kinetic energy is zero when the confinement radius reach a critical value, precisely when the electron is detached by the confinement.

Complimentary Contributor Copy

The potential energy (V) has two contributions, as the KE discussed previously,

$$V = \underbrace{-Z \int_0^{r_0} dr r R_{\text{in}}^*(r) R_{\text{in}}(r)}_{V_{\text{in}}(r_0)} + \underbrace{\int_{r_0}^{\infty} dr r^2 R_{\text{out}}^*(r) V_c(r) R_{\text{out}}(r)}_{V_{\text{out}}(r_0)}. \quad (61)$$

The first integral is always negative and the second one depends on the confinement potential V_c . The upper limit of this property is determined by the highest value of the corresponding potential; 0 au for the dielectric continuum, 0.5 au for a constant potential with height barrier of 0.5 au and 0.375 au for the parabolic potential. Hard walls decrease always the potential energy and consequently $V \rightarrow -\infty$ when $r_0 \rightarrow 0$, as we can observe from Figure 2 where the potential energy is presented for each confinement considered in this chapter.

As a summary of these results, we can say that KE and V delivered by hard walls represent upper and lower limits, respectively, of the hydrogen atom confined by several confinements.

3.1.3. Charge in Classically Forbidden Regions and Electron Density at the Origin

At this point, the discussion has been centered on total energy and its components. In these paragraphs we analyze the electron density of the confined hydrogen atom. The penetration of the electron density inside classically forbidden regions can be obtained through the evaluation of the charge within this region by using the integral

$$Q(r_0) = \int_{r_0}^{\infty} dr r^2 R_{\text{out}}(r)^2. \quad (62)$$

This quantity was evaluated for the three penetrable potentials included in this chapter. For an impenetrable potential this quantity has non sense since by definition this potential does not allow penetration of the wave function.

Results for $Q(r_0)$ are presented in Figure 3, where this quantity has been multiplied by 100 to give a percent of the wave function penetration. This plot gives a good idea about the softness exhibited by each potential. Without a doubt the dielectric continuum impose very soft walls since an important percent of the wave function is inside of the confinement potential for regular confinement radii. The charge within classically forbidden regions is quite similar between

Complimentary Contributor Copy

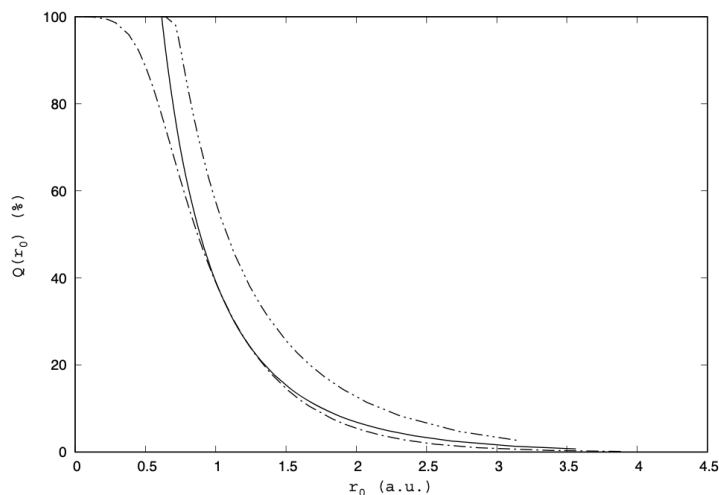


Figure 3. Probability, in percent, to find an electron inside a confinement potential imposed over the hydrogen atom. Constant potential (solid line $U_0 = 0.5$ au), continuum dielectric (dot-dot-dashed line $\epsilon = 80$) and parabolic potential (dot-dashed line $\omega = 0.5$ au).

a constant potential and a parabolic potential for moderate confinements. However, for small confinement radii there is one confinement radius where Q is increased rapidly by the constant potential and reaches the 100 % of penetration. The parabolic potential is harder than the dielectric continuum and the constant potential because we need small confinement radii to reach 95 % or more of penetration.

The electron density evaluated at the origin, $\rho(0)$ is depicted in Figure 4 for each potential considered in this chapter. From this figure, it is evident that a confinement imposed by impenetrable walls always increases this property when the confinement radius decreases, this is a consequence of the localization or concentration of the electron density since it cannot escape from the cavity. However, for other potentials, where the electron density can explore regions outside of the cavity, $\rho(0)$ reaches a maximum at r_0^{max} . For confinement radii less than r_0^{max} this property goes down rapidly for constant and dielectric con-

Complimentary Contributor Copy

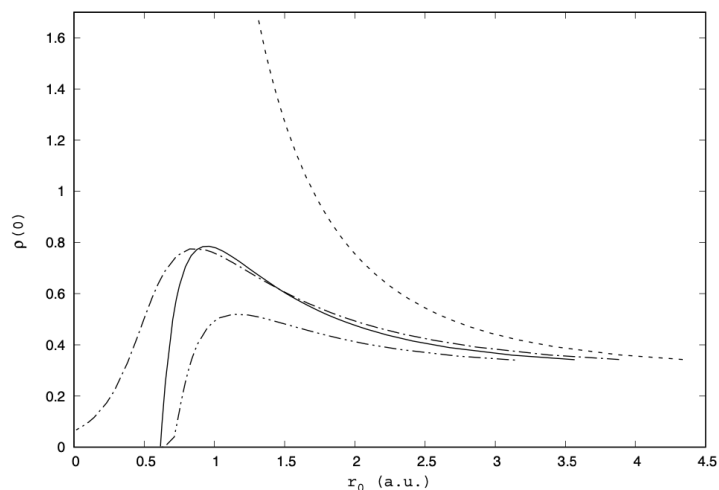


Figure 4. Electron density evaluated at the origin for the hydrogen atom confined by a impenetrable wall (dashed line), constant potential ($U_0 = 0.5$ au), dielectric continuum (dot-dot-dashed line $\epsilon = 80$) and a parabolic potential (dot-dashed line $\omega = 0.5$ au).

tinuum potentials. In fact, when the confinement radius is close to the critical radius where the electron is detached by the confinement, $\rho(0)$ goes to zero. If we connect this result with that discussed for Q_0 , it is clear that when $Q_0 \rightarrow 100$ then $\rho(0) \rightarrow 0$, it means that the electron is delocalized inside of the classical forbidden region. As a final comment, it is worth noting that the electron density evaluated at the origin has a behavior very similar to that exhibited by the kinetic energy (compare Figures 2 and 4).

3.2. Excited States of the Confined Hydrogen Atom

We have discussed results concerning to the ground state. However, exact analytical solutions presented above allow the calculation of properties for excited states of the hydrogen atom confined by impenetrable walls, a parabolic potential with $\omega = 0.5$ au, a constant potential with $U_0 = 0.5$ au and a dielectric continuum with $\epsilon = 80.0$.

Complimentary Contributor Copy

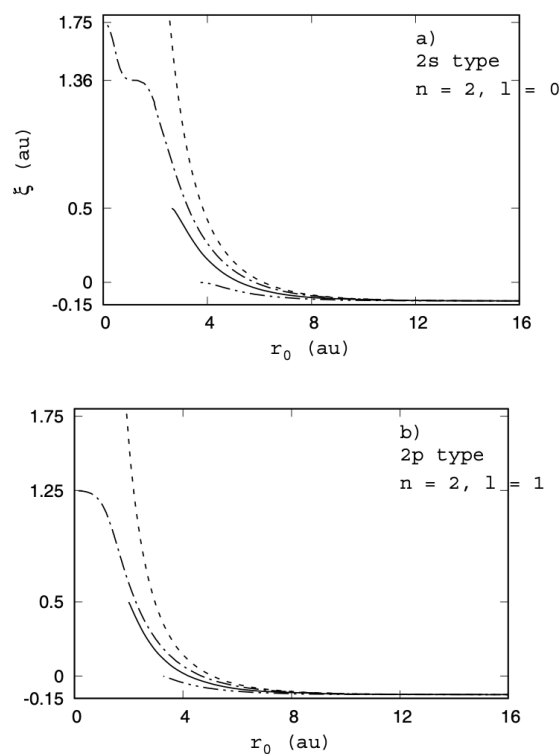


Figure 5. Total energy (ξ) as a function of r_0 for the states **a) 2s** and **b) 2p** of the hydrogen atom confined by impenetrable walls (dashed line), constant potential (solid line $U_0 = 0.5$ au), dielectric continuum (dot-dot-dashed line $\epsilon = 80$) and a parabolic potential (dot-dashed line $\omega = 0.5$ au).

The total energy for the states $2s$ and $2p$ as a function of the confinement radius is presented in Figure 5, where the response of these states to confinement potentials is contained in each plot. We must compare this figure with Figure 1 to appreciate differences between ground and excited states. From these figures it is clear that the effect of impenetrable walls on the total energy for all states is the same; this potential increases rapidly the total energy of the system. A constant potential and a dielectric continuum over excited states induce critical

Complimentary Contributor Copy

Table 3. Critical radius, r_{crit} , where the confined hydrogen atom is ionized by two different confinements: continuum dielectric characterized by ϵ and a constant potential with $U_0=0$ au

State	Critical radius in atomic units	
	$\epsilon = 80.0$	$U_0 = 0.0$ au
1s	0.64428	0.72341
2s	3.60203	3.81161
2p	3.27726	3.29684
3s	9.10858	9.36753
3p	8.80863	8.85636
3d	7.18024	7.19792
4s	17.1469	17.3924
4p	16.8033	16.8779
4d	15.2739	15.3037

radii (r_{crit}) larger than the corresponding ground state. For some excited states, the critical radius is reported in Table 3 for the two potentials where an ionization can be observed for small confinement radii. In this table, the detachment energy of the electron is the same for $\epsilon = 80.0$ and $U_0 = 0.0$ au, where it is clear the impact of the shape of a constant potential since this potential suddenly reach its highest value at r_0 , which is contrary to the behavior observed for the dielectric continuum and for that reason the r_{crit} is larger for the constant potential. Furthermore, we have found an interesting result related to the response of each state to the confinement. From this table r_{crit} exhibits the following ordering: $r_{crit}^{1s} < r_{crit}^{2p} < r_{crit}^{2s} < r_{crit}^{3d} < r_{crit}^{3p} < r_{crit}^{3s} < r_{crit}^{4d} < r_{crit}^{4p} < r_{crit}^{4s}$. This behavior is a consequence of the extension exhibited by each state; the more extended an orbital, the larger r_{crit} .

The parabolic potential deserves special attention since the energy associated to this confinement is drastically different to the other three potentials. One difference is found in the limit $r_0 \rightarrow 0$ where the energy goes to the value exhibited by the isotropic harmonic oscillator. Therefore, the hydrogen atom is not ionized when we apply the parabolic potential, and the energy does not rise indefinitely. The second interesting result obtained for this confinement is evidenced for the orbital 2s since there is a plateau before to reach the corresponding value of the harmonic oscillator when $r_0 \rightarrow 0$. This behavior is

Complimentary Contributor Copy

interesting and for that reason we computed all states from $n = 1$ to $n = 4$. All these energies as a function of r_0 are presented in Figure 6. From this figure, it is clear that we will obtain as many plateaus as the number of nodes in the wave function. Oscillations observed for kinetic and potential energies as a function of r_0 are the main reason of these plateaus. Each plateau is localized at the same position of a minimum of KE and a maximum of V. Such maxima and minima are a consequence of the behavior of the electron density when the hydrogen atom is under confinement. The third result for the parabolic confinement we want to mention is the degeneracy obtained for the limits $r_0 \rightarrow \infty$ and $r_0 \rightarrow 0$. For the first limit, the degeneracy is that observed for the hydrogen atom, and the second limit corresponds to the degeneracy of the isotropic harmonic oscillator.

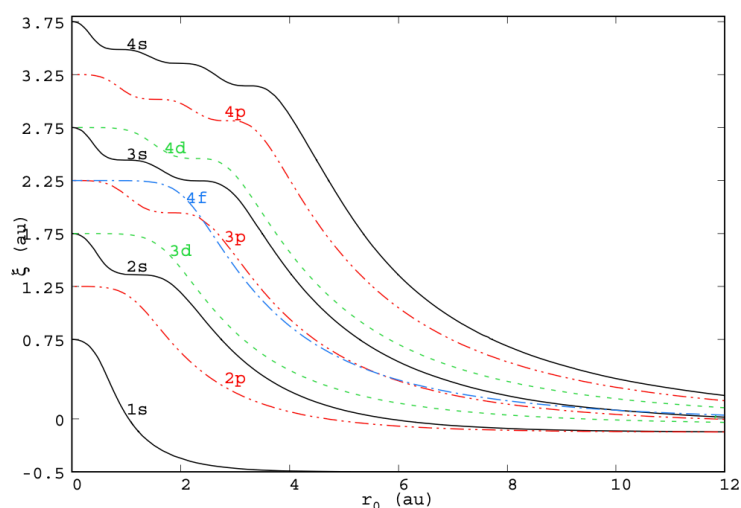


Figure 6. Total energy (ξ) as a function of r_0 for "s" type states (solid line), "p" type states (dot-dot-dashed line), "d" type states (dashed line) and "f" type state (dot-dashed line) of the hydrogen atom confined by a parabolic potential $\omega = 0.5$ au.

Complimentary Contributor Copy

4. RITZ METHOD

In this section we do compare results from Ritz method with those obtained by the analytical solution. The Ritz method is based on the variational principle,

$$E[\psi] \leq \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (63)$$

with $E_0 = E[\psi_0]$, and ψ_0 corresponds to the wave function of the ground state.

In the Ritz procedure, ψ is proposed as a linear combination of k known spatial basis functions

$$\psi = \sum_{\nu=1}^k c_{\nu} \Phi_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (64)$$

If this proposal to the wave function is inserted in equation (63) then the coefficients $\{c_{\mu}\}$ that minimize to the total energy must satisfy the algebraic equation

$$\text{HC} = \text{SCE}, \quad (65)$$

with

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \Phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \Phi_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (66)$$

and

$$H_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \Phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \Phi_{\nu}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \Phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) \right) \Phi_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (67)$$

Since the confinement potential exhibits spherical symmetry, each basis function is written as

$$\Phi_{\nu}(\mathbf{r}) = Y_{\ell_{\nu}, m_{\nu}}(\theta, \phi) R_{\nu}(r). \quad (68)$$

In this chapter we want to study the performance of GTOs, which are used in many quantum chemistry codes, over the hydrogen atom confined by four potentials. Thus, we have

$$R_{\nu}(r) = N_{\nu} r^{n_{\nu}-1} e^{-\alpha_{\nu} r^2} \quad (69)$$

where α_{ν} is the Gaussian orbital exponent, n_{ν} is an integer and N_{ν} is a normalization constant given by the next relation

$$N_{\nu} = \left[\frac{2^{2n_{\nu}+1} (2\alpha_{\nu})^{n_{\nu}+\frac{1}{2}} n_{\nu}!}{\pi^{\frac{1}{2}} (2n_{\nu})!} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (70)$$

Complimentary Contributor Copy

The expression for the matrix elements of the kinetic energy is

$$T_{\mu\nu} = -\frac{1}{2}\delta_{\ell_\mu, \ell_\nu}\delta_{m_\mu, m_\nu}N_\mu N_\nu \left[\frac{n_\nu(n_\nu - 1) - \ell_\nu(\ell_\nu + 1)}{2(\alpha_\mu + \alpha_\nu)^{(n_\mu+n_\nu-1)/2}} - \frac{\alpha_\nu(1 + 2n_\nu)(n_\mu + n_\nu - 1)}{2(\alpha_\mu + \alpha_\nu)^{(n_\mu+n_\nu+1)/2}} \right. \\ \left. + \frac{\alpha_\nu^2(n_\mu + n_\nu + 1)(n_\mu + n_\nu - 1)}{2(\alpha_\nu + \alpha_\mu)^{(n_\mu+n_\nu+3)/2}} \right] \Gamma\left(\frac{n_\mu + n_\nu - 1}{2}\right). \quad (71)$$

And for the potential energy

$$V_{\mu\nu} = \delta_{\ell_\mu, \ell_\nu}\delta_{m_\mu, m_\nu} \left[\underbrace{\int_0^{r_0} r^2 R_\mu(r) \left(-\frac{Z}{r}\right) R_\nu(r) dr}_{\text{inside the cavity}} + \underbrace{\int_{r_0}^{\infty} r^2 R_\mu(r) V_c R_\nu(r) dr}_{\text{outside the cavity}} \right] \\ = \delta_{\ell_\mu, \ell_\nu}\delta_{m_\mu, m_\nu} \left(V_{\mu\nu}^{(\text{in})} + V_{\mu\nu}^{(\text{out})} \right), \quad (72)$$

with

$$V_{\mu\nu}^{(\text{in})} = -\frac{ZN_\mu N_\nu}{2(\alpha_\mu + \alpha_\nu)^{(n_\mu+n_\nu)/2}} \gamma\left(\frac{n_\mu + n_\nu}{2}, (\alpha_\mu + \alpha_\nu)r_0^2\right). \quad (73)$$

The expression for $V_{\mu\nu}^{(\text{out})}$ is:

- Parabolic potential

$$V_{\mu\nu}^{(\text{prb})} = \frac{\omega^2 N_\mu N_\nu}{4(\alpha_\mu + \alpha_\nu)^{(n_\mu+n_\nu+3)/2}} \Gamma\left(\frac{n_\mu + n_\nu + 3}{2}, (\alpha_\nu + \alpha_\mu)r_0^2\right). \quad (74)$$

- Finite walls

$$V_{\mu\nu}^{(\text{fnt})} = \frac{U_0 N_\mu N_\nu}{2(\alpha_\mu + \alpha_\nu)^{(n_\mu+n_\nu+1)/2}} \Gamma\left(\frac{n_\mu + n_\nu + 1}{2}, (\alpha_\nu + \alpha_\mu)r_0^2\right). \quad (75)$$

- Dielectric continuum

$$V_{\mu\nu}^{(\text{dlc})} = -\frac{ZN_\mu N_\nu}{2\epsilon(\alpha_\mu + \alpha_\nu)^{(n_\mu+n_\nu)/2}} \Gamma\left(\frac{n_\mu + n_\nu}{2}, (\alpha_\nu + \alpha_\mu)r_0^2\right). \quad (76)$$

Complimentary Contributor Copy

For the matrix elements of the overlap

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\ell_\mu, \ell_\nu} \delta_{m_\mu, m_\nu} \frac{N_\mu N_\nu}{2(\alpha_\mu + \alpha_\nu)^{(n_\mu + n_\nu + 1)/2}} \Gamma\left(\frac{n_\mu + n_\nu + 1}{2}\right). \quad (77)$$

The Gamma (Γ) function [27]

$$\Gamma(s) = \int_0^\infty t^{s-1} e^{-t} dt = \int_0^x t^{s-1} e^{-t} dt + \int_x^\infty t^{s-1} e^{-t} dt = \gamma(s, x) + \Gamma(s, x), \quad (78)$$

is involved in many expressions with

$$\gamma\left(\frac{1}{2}, x\right) = \int_0^x t^{-\frac{1}{2}} e^{-t} dt = 2 \int_0^{\sqrt{x}} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sqrt{x}), \quad (79)$$

$$\gamma(1, x) = \int_0^x e^{-t} dt = 1 - e^{-x}. \quad (80)$$

In this case $\operatorname{erf}(z)$ is the error function [27]. Matrix elements with $s = \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \dots$ can be evaluated using the next recurrence relation

$$\gamma(s, x) = (s - 1)\gamma(s - 1, x) - x^{s-1} e^{-x}. \quad (81)$$

It is important to mention that all integrals can be reduced to equations (79) and (80). With these definitions, the calculation of the upper incomplete Gamma function ($\Gamma(s, x)$) was performed through the equation (78). According to all the definitions exposed above, the argument of the Gamma function $s \rightarrow \frac{m}{2}$, with $m = 1, 2, 3, \dots$, thus

$$\underbrace{\left(\frac{m}{2} - 1\right)!}_{m \text{ even}} = \Gamma\left(\frac{m}{2}\right) = \frac{(m-1)! \sqrt{\pi}}{\underbrace{2^{m-1} \left(\frac{m-1}{2}\right)!}_{m \text{ odd}}}. \quad (82)$$

For impenetrable walls the procedure was practically the same, the main difference is the inclusion of a cutoff function on the radial part

$$R_\nu^{\text{imp}}(r) = N_\nu^{\text{imp}} r^{n_\nu - 1} e^{-\alpha_\nu r^2} \left(1 - \frac{r}{r_0}\right). \quad (83)$$

Complimentary Contributor Copy

4.1. Gaussian Functions in the Ritz Method versus Exact Results

To check the implementation of the matrix elements presented previously in the MEXICA-C code [12], the total energy of the ground state of the free hydrogen atom E as a function of the number (k) of GTOs is reported in Table 4. All GTOs used in the expansion were of type $1s$. The second column of this table corresponds to results reported by Huzinaga [30], and the third column corresponds to the results of our implementation. We see that our prediction is in

Table 4. Ground state energy for the *free* hydrogen atom as a function of number, k , of GTOs used in the Ritz method. All energies are in atomic units

k	Huzinaga [30]	This work
2	-0.485813	-0.48581272
3	-0.496979	-0.49697925
4	-0.499277	-0.49927840
5	-0.499809	-0.49980981
6	-0.499940	-0.49994555
7	-0.499976	-0.49998327
8	-0.499991	-0.49999453
9	-0.499997	-0.49999810
10	-0.499999	-0.49999929
Exact: -0.50000000		

good agreement with regard to results reported in the literature. Naturally, these results give us confidence of the implementation done in the MEXICA-C code.

Table 5 shows the energy of the $1s$ state of the hydrogen atom confined by a dielectric continuum, penetrable walls, a parabolic potential and impenetrable walls. For the four confinements $r_0=1.0$ and 4.0 au. From these results, there is an impressive result; GTOs plus cutoff function describe properly the $1s$ orbital when the hydrogen atom is confined by impenetrable walls since three GTOs are required to reach the exact value. The inclusion of the cutoff function plays a crucial role in the performance of this approach. For the rest of the potentials considered in this chapter, the GTOs show a poor performance, in particular, for the parabolic potential. In principle, GTOs have the correct asymptotic behavior for this potential, although it is evident that for this potential the Ritz

Complimentary Contributor Copy

Table 5. Total energy of the hydrogen atom confined at $r_0=1.0$ au by a dielectric continuum ($\epsilon = 80.0$), penetrable walls ($U_0 = 0.0$ au), parabolic potential ($\omega = 1.0$ au) and impenetrable walls. All energies are in atomic units

k	Energy			
	$\epsilon = 80$	$U_0 = 0.0$ au	$\omega = 1.0$ au	Impenetrable
$r_0=1.0$ au				
2	-0.111703	-0.107368	0.298441	2.373992
3	-0.122230	-0.117530	0.268678	2.373991
4	-0.128001	-0.123988	0.266892	2.373991
5	-0.128440	-0.124464	0.266653	2.373991
6	-0.128632	-0.124736	0.266568	2.373991
7	-0.129029	-0.124765	0.266462	2.373991
8	-0.129041	-0.124875	0.266239	2.373991
9	-0.129092	-0.124885	0.266338	2.373991
10	-0.129093	-0.124918	0.266343	2.373991
Exact	-0.129274	-0.125000	0.265165	2.373991
$r_0=4.0$ au				
2	-0.485813	-0.485124	-0.476466	-0.476126
3	-0.495386	-0.495370	-0.482939	-0.481826
4	-0.497173	-0.497152	-0.483664	-0.483007
5	-0.497518	-0.497496	-0.485653	-0.483215
6	-0.497631	-0.497611	-0.485749	-0.483230
7	-0.497678	-0.497648	-0.485903	-0.483230
8	-0.497687	-0.497664	-0.486366	-0.483167
9	-0.497689	-0.497666	-0.486595	-0.483243
10	-0.497690	-0.497667	-0.486960	-0.483258
Exact	-0.497697	-0.497675	-0.488358	-0.483265

method needs of many basis set functions. The performance of GTOs to estimate the energy for dielectric continuum and constant potential is reasonably good, although with 10 GTOs is not possible to reach the exact value. From the same table it is clear that the role of the cutoff function for the impenetrable potential is less important for $r_0 = 4$ au since for this confinement 3 GTOs

Complimentary Contributor Copy

are not enough to obtain a good prediction. Curiously, the performance of the Ritz method with 10 GTOs is similar for all potentials, except for the parabolic potential. Thus, even when this basis set contains the asymptotic behavior demanded by the analytical solution its performance is not good when the Ritz method is used.

CONCLUSION

In this chapter we have systematized an approach to solve the Schrödinger equation for the hydrogen atom confined by four different potentials. For the inner region, where the Coulomb potential is present, the solution is the same for the four cases. For the region where the confinement potential is present the four cases exhibit different solution. However, all of them can be obtained from the Kummer's equation. By solving the Kummer's equation for each case we found the asymptotic behavior of the wave function of the confined hydrogen atom. Naturally, electronic properties of this atom exhibit different behavior which depends on the confined imposed. Whereas continuum dielectric and constant potential induce confinement radii where this atom is ionized, parabolic and impenetrable potentials do not induce such detachment, although the parabolic potential induce interesting results for total energies and its components since there are two limits in this potential; free hydrogen atom and isotropic harmonic oscillator. Gaussian type functions appear in a natural way in the solution of the parabolic potential coupled with the Coulomb potential. However, when a basis set based on GTOs is used with the Ritz method, the performance of this basis set is really poor to estimate the total energy for the hydrogen atom confined by this potential. This result was unexpected for us and it opens a discussion for results already published for confinements imposed by the harmonic oscillator, and variations of it, over atoms and molecules analyzed with GTOs [31, 32, 33].

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the facilities provided by the Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo at the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Partial funding was provided by CONACYT, México, through the project FC-2016/2412. M. A. Martínez-Sánchez thanks CONACYT for the scholarship 574390.

Complimentary Contributor Copy

REFERENCES

- [1] Schrödinger E., *Collected papers on wave mechanics*. Chelsea Publishing Company, New York, 1982.
- [2] Slater J. C., Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, 36:57–64, 1930.
- [3] Boys S. F. and Egerton A. C., Electronic wave functions - i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 200(1063):542–554, 1950.
- [4] Ufimtsev I. S. and Martínez T. J., Quantum chemistry on graphical processing units. 1. strategies for two-electron integral evaluation. *J. Chem. Theory Comput.*, 4:222–231, 2008.
- [5] Kussmann J. and Ochsenfeld C., Employing opencl to accelerate ab initio calculations on graphics processing units. *J. Chem. Theory Comput.*, 13:2712–2716, 2017.
- [6] Miao Yipu and Merz Kenneth M., Acceleration of electron repulsion integral evaluation on graphics processing units via use of recurrence relations. *J. Chem. Theory Comput.*, 9:965–976, 2013.
- [7] Szabo A. and Ostlund N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover, New York, 1996.
- [8] Parr R. G. and Yang W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [9] Michels A., De Boer J. and Bijl A., Remarks concerning molecular interaction and their influence on the polarisability. *Physica*, 4:981–994, 1937.
- [10] Ludeña E. V., SCF calculations for hydrogen in a spherical box. *J. Chem. Phys.*, 66:468–470, 1977.
- [11] Ludeña E. V., SCF Hartree-Fock calculations of ground state wavefunctions of compressed atoms. *J. Chem. Phys.*, 69:1770–1775, 1978.
- [12] Garza J., Hernández-Pérez J.-M., Ramírez J.-Z., and Vargas R., Basis set effects on the Hartree-Fock description of confined many-electron atoms. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 45:015002, 2012.

Complimentary Contributor Copy


- [13] Sarsa A., Buendía E., and Gálvez F. J., Multi-configurational explicitly correlated wave functions for the study of confined many electron atoms. *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.*, 49:145003, 2016.
- [14] Young T. D., Vargas R., and Garza J., A Hartree-Fock study of the confined helium atom: Local and global basis set approaches. *Phys. Lett. A*, 380:712–717, 2016.
- [15] Gálvez F. J., Buendía E., and Sarsa A., Confinement effects on the electronic structure of m-shell atoms: A study with explicitly correlated wave functions. *Int. J. Quantum Chem.*, 117:e25421, 2017.
- [16] Martínez-Sánchez M.-A., Rodríguez-Bautista M., Vargas R., and Garza J., Solution of the Kohn-Sham equations for many-electron atoms confined by penetrable walls. *Theor. Chem. Acc.*, 135(8):207, 2016.
- [17] Duarte-Alcaráz F. A., Martínez-Sánchez M. A., Rivera-Almazo M., Vargas R., R. A. Rosas-Burgos, and Garza J., Testing one-parameter hybrid exchange functionals in confined atomic systems. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 52:135002, 2019.
- [18] Gorecki J. and Byers-Brown W., Padded-box model for the effect of pressure on helium. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 21:403–410, 1988.
- [19] Ley-Koo E. and Rubinstein S., The hydrogen atom within spherical boxes with penetrable walls. *J. Chem. Phys.*, 71:351–357, 1979.
- [20] Rodríguez-Bautista M., Díaz-García C., Navarrete-López A. M., Vargas R., and Garza J., Roothaan's approach to solve the hartree-fock equations for atoms confined by soft walls: Basis set with correct asymptotic behavior. *J. Chem. Phys.*, 143:34103, 2015.
- [21] Rodríguez-Bautista M., Vargas R., Aquino N., and Garza J., Electron-density delocalization in many-electron atoms confined by penetrable walls: A Hartree-Fock study. *Int. J. Quantum Chem.*, 118:e25571, 2018.
- [22] Tomasi J., Mennucci B., and Cammi R., Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem. Rev.*, 105:2999–3093, 2005.
- [23] Cramer C. J. and Truhlar D. G., Implicit solvation models: Equilibria, structure, spectra, and dynamics. *Chem. Rev.*, 99:2161–2200, 1999.


Complimentary Contributor Copy


- 132 *Michael-Adán Martínez-Sánchez, Rubicelia Vargas and Jorge Garza*
- [24] Jortner J. and Coulson C. A., Environmental effects on atomic energy levels. *Mol. Phys.*, 24:451 – 464, 1961.
- [25] Martínez-Sánchez M.-A., Aquino N., Vargas R., and Garza J., Exact solution for the hydrogen atom confined by a dielectric continuum and the correct basis set to study many-electron atoms under similar confinements. *Chem. Phys. Lett.*, 690:14 – 19, 2017.
- [26] Aquino N., Campoy G. and Montgomery H. E., Highly accurate solutions for the confined hydrogen atom. *Int. J. Quantum Chem.*, 107:1548–1558, 2007.
- [27] Abramowitz M. and Stegun I. A., *Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. National Bureau of Standards, United States of America, Washington, D.C., 1964.
- [28] Henning C., Baumgartner H., Piel A., Ludwig P., Golubnichiy V., Bonitz M., and Block D., Ground state of a confined yukawa plasma. *Phys. Rev. E*, 74:056403, 2006.
- [29] Wolfram Research, Inc. Mathematica, Version 11.2.0.0. Champaign, IL, 2019.
- [30] Huzinaga S., Gaussian-type functions for polyatomic systems. I. *J. Chem. Phys.*, 42(4):1293–1302, 1965.
- [31] Sako T. and Diercksen G. H. F., Confined quantum systems: dipole polarizability of the two-electron quantum dot, the hydrogen negative ion and the helium atom. *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.*, 36:3743–3759, 2003.
- [32] Sako T., Yamamoto S. and Diercksen G. H. F., Confined quantum systems: dipole transition moment of two- and three-electron quantum dots, and of helium and lithium atoms in a harmonic oscillator potential. *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.*, 37:1673–1688, 2004.
- [33] Choluj M. and Bartkowiak W., Electric properties of molecules confined by the spherical harmonic potential. *Int. J. Quantum Chem.*, 119:e25997, 2019.


Complimentary Contributor Copy

Ionization of many-electron atoms by the action of two plasma models

Michael-Adán Martínez-Sánchez, César Martínez-Flores , Rubicelia Vargas, and Jorge Garza*
*División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa,
 San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 Iztapalapa, México City, México*

Remigio Cabrera-Trujillo 
*Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad S/N,
 Cuernavaca, Morelos 62210, México*

K. D. Sen [†]
School of Chemistry, University of Hyderabad, Hyderabad 500 046, India

 (Received 19 December 2020; accepted 22 March 2021; published 9 April 2021)

The Hartree-Fock equations for many-electron atoms embedded in a plasma medium are solved using two different plasma models: (a) Debye-Hückel screening (DHS) potential and (b) exponential cosine screened Coulomb (ECSC) potential. Roothaan's approach is implemented for these models after solving the inherent difficulties to evaluate integrals where screening appears explicitly. A corresponding computer code was developed using the method of global basis sets (GBS). The reliability of this approach was verified by solving the Hartree-Fock equations through implementation of the finite-differences and finite-element grid methods and applied to two-electron atoms, yielding excellent agreement with the Roothaan-GBS (RGSB) method. The RGSB method was used to study the energy evolution and ionization threshold of several closed- and open-shell many-electron atoms embedded either in weak or strong DHS or ECSC plasma conditions. In all cases, a critical value of the screening length is obtained for which ionization is achieved, being systematically larger for DHS conditions, indicating the effect of a more repulsive ECSC potential. For He-like atoms in the ground state, we report a comprehensive set of accurate total energy data as a function of the screening constant using the Lagrange mesh method, which includes the electron correlation effects. The electron correlation energy is estimated using this data with reference to the RGSB estimates of energy as the Hartree-Fock energy. The variation of correlation energy as a function of screening constant under the different plasma potentials is rationalized in terms of a conjectured comparison theorem. Finally, a discussion on the effect of plasma strength on localization or delocalization of the electronic density derived from the RGSB method is presented in terms of changes in the Shannon entropy, yielding consistent results for delocalization close to the ionization threshold.

DOI: [10.1103/PhysRevE.103.043202](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.103.043202)

I. INTRODUCTION

The study of the electronic structure of atoms immersed in a plasma is important in several fields of physics where the systems are submitted to extreme conditions [1–4]. For this purpose, there are some plasma models to solve the corresponding Schrödinger equation. Under the dilute plasma environment, the Debye-Hückel screening (DHS) potential [5] has been used to model the screened Coulomb potential by introducing a short-range exponentially decaying function in to the electron-electron and electron-nucleus interaction. A variant of this potential, suitable for the dense plasma environment, is obtained by including a cosine function to obtain the exponential cosine screened Coulomb (ECSC) potential [4,6]. These two potentials are representative in plasma studies. These potentials are used to build the Hamiltonian for an atom immersed in a plasma and the solutions to the corresponding

Schrödinger equation are sought. Within a given plasma potential, interesting effects of its depth (given by the nuclear charge) and the width (represented by a screening constant) on the electronic density and energy of the atomic states needs to be accurately assessed. Understanding the process of electronic charge transfer, including the behavior of electron density near the ionization threshold under different model potentials, is of fundamental importance in the theory of electronic structure and its applications. Considering that the experimental first ionization potential for all neutral atoms in the periodic table is bracketed just within ≈ 1 eV and the electron affinities are covered within ≈ 0.5 eV, it becomes essential to develop computational methods to solve the Schrödinger equation with high degree of numerical accuracy. To the best of our knowledge, the plasma model potentials have been mostly applied on atoms and molecules containing only a small number of electrons [7,8]. For example, for two-electron atoms there are reports of energy orbitals, cross sections, or ionization energies as function of a screening parameter [9–14]. Some of these studies rest on accurate or approximate methods. However, all of them show difficulties in evaluating

*jgo@xanum.uam.mx
[†]kalidas.sen@gmail.com

some integrals where the screening appears explicitly [15]. This is the main reason why there are no reports on the electronic structure of many-electron atoms in the periodic table in the presence of the DHS and ECSC potentials.

Hartree-Fock (HF) [16] and Kohn-Sham (KS) [17] are two of the main computational methods to address the problem of the electronic structure of systems involving a Coulomb screening. In our opinion, the main issue is related to the evaluation of integrals where the screening is involved and its corresponding implementation in computational codes. It is worthwhile to develop reliable and robust computational methods to solve HF or KS equations in the presence of the Coulomb screening potential, which can be useful to obtain the wave function or electron density and estimate other properties of an electronic system. In particular, for the study of the electron correlation energy defined as the difference between the exact and HF total energies, $E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}$, the code development to implement the HF model assumes a special significance within the wave functional theory.

The aim of this article is twofold. First, we solve the HF equations when DHS and ECSC potentials are used as plasma models, to show how the Roothaan's approach is implemented for these problems. Further, we report accurate numerical results including the electron correlation for the He, Li^+ , and Be^{2+} atoms in the ground state under the DHS and ECSC potentials using the Lagrange mesh method (LMM). We employ the corresponding HF energies using the RGS method to estimate the electron correlation energy as a function of screening parameter for these atoms under the different plasma potentials. We show that the general trends in the variation of total energy between the two model potentials can be rationalized in terms of a recently proposed conjecture [13] for the multielectronic atoms derived from the comparison theorem of quantum mechanics. Finally, in the second part, we present a HF (RGS) study of the multielectron atoms Li, Be, Ne, Na, Ar, and K as they approach the threshold ionization. For these atoms, the response of the electron density under the two different model screening potentials is in terms of the critical screening constant b , electron density difference at the nucleus, and the difference in Shannon information entropy. Atomic units (a.u.) are used throughout our work, unless physical units are stated explicitly.

II. THEORY

The Hamiltonian, \hat{H} , considered in this work, for many-electron atoms has the form

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (1)$$

where N represents the number of electrons in the system. In this article, we do use two models for the interaction between charged particles. The first one is the DHS potential where

$$v(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z}{r_i} e^{-br_i}, \quad (2)$$

and

$$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} e^{-b|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}, \quad (3)$$

with $b = 1/\lambda$, λ is the screening length, and Z represents the nuclear charge.

The ECSC potential is another plasma model considered in this article; for this model, we have

$$v(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z}{r_i} e^{-br_i} \cos(br_i) \quad (4)$$

and

$$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} e^{-b|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \cos(b|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|). \quad (5)$$

For the DHS potential, the Debye screening length, λ , is related to the density of the plasma electrons, temperature, and effective charge of the ions in the embedded plasma [5,18,19]. For the ECSC potential, λ is related to the electron wave number and the electron plasma frequency [4,20]. In this work, we use b as a parameter to describe the screening length for DHS and ECSC potentials and we will discuss its connection with the ionization potential.

A. Hartree-Fock approach

Within the Hartree-Fock (HF) approach, the wave function is modeled by a Slater determinant, which is built by spin orbitals. Each spin orbital represents an electron from the definition $\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\sigma(\omega)$, with $\sigma(\omega)$ being the $\alpha(\omega)$ spin or $\beta(\omega)$ spin wave function. The total energy associated to this wave function is obtained from

$$E = T + V_{ne} + V_{ee}, \quad (6)$$

with

$$T = \sum_{i=1}^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle, \quad (7)$$

$$V_{ne} = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | v | \chi_i \rangle, \quad (8)$$

and

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle. \quad (9)$$

The integrals involved in these expressions have the following definitions:

$$\begin{aligned} \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle &= \int d\mathbf{x} \chi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_i(\mathbf{x}), \\ &= \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\langle \chi_i | v | \chi_i \rangle = \int d\mathbf{x} \chi_i^*(\mathbf{x}) v(\mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}), \quad (11)$$

$$\langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle, \quad (12)$$

with

$$\begin{aligned} \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle &= \iint d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2 V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (13)$$

and

$$\begin{aligned} & \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle \\ &= \iint d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ & \quad \times \int d\omega_1 \sigma_i^*(\omega_1) \sigma_j(\omega_1) \int d\omega_2 \sigma_j^*(\omega_2) \sigma_i(\omega_2). \quad (14) \end{aligned}$$

Orbitals that minimize the total energy must satisfy the HF equations [16]

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}_1) + \sum_{a=1}^N [J_a - K_a] \right) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_1), \quad (15)$$

with

$$J_a(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(\mathbf{x}_2) \chi_a(\mathbf{x}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (16)$$

and

$$K_a(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \chi_a(\mathbf{x}_1). \quad (17)$$

Thus, we must solve Eq. (15) for each χ_i and the resulting orbitals are used to evaluate the total energy from Eq. (6).

B. The Lagrange mesh method

From Eqs. (1), (2), and (3), the helium-like atom under the DHS potential is given by the Schrödinger equation

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{DHS}} = & -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Z \left(\frac{\exp(-br_1)}{r_1} + \frac{\exp(-br_2)}{r_2} \right) \\ & + \frac{\exp(-br_{12})}{r_{12}}. \quad (18) \end{aligned}$$

We have employed the Lagrange-mesh method (LMM) [21–24] in which the Schrödinger equation, under the fully correlated electron-electron interactions, is placed into a nonuniform inhomogeneous lattice defined by zeros of classical orthogonal polynomials, using a basis of Laguerre functions and the associated Gauss quadratures. The details of this accurate computational procedure along with its diverse applications have been extensively reviewed in Ref. [25]. Very recently, LMM calculations have been reported for He-like atoms under a screened Coulomb potential, providing the accurate estimates of the critical nuclear charge [13,26,27]. The numerical calculations reported in the present work have been performed using the perilag code originally written by Baye and coworkers [21–25] for the three unscreened Coulomb charges. Here, the wave function is expressed in terms of the perimetric coordinates [28,29],

$$\begin{aligned} x &= -r_1 + r_2 + r_{12}, \\ y &= r_1 - r_2 + r_{12}, \\ z &= r_1 + r_2 - r_{12}, \end{aligned}$$

which are all defined over $[0, \infty]$. Our version of the perilag code employs the JADAMILU program for fast diagonalization

of large sparse matrices [30]. The particular choice of the perimetric coordinates makes the perilag code easily adaptable to a continuous and analytic potential function, for example, the DHS potential. The straightforward modifications of the code to implement the DHS potential involves replacing the original unscreened potential with the exponential screening terms in all the three Coulombic interactions involving the radial variables r_1 , r_2 , and r_{12} as given in Eq. (18). We note here that the presently calculated LMM energies for He atom in the presence of the DHS potential agree up to six decimal places with those reported using a 308-term expansion in Hylleraas coordinates [13,26]. In addition, wherever available, the LMM energies are in quantitative agreement with the other accurate values for He reported in the literature [9,10]. For the Li^+ and Be^{2+} atoms, the presently reported values of energy, to our knowledge, present the most accurate values. For Li^+ , our results are more accurate than those reported earlier [31].

III. TECHNICAL DETAILS

A. Hartree-Fock computation

To solve Eq. (15), it is convenient to use a spin-free equation by integration of the variable ω_i . Besides, for atoms, it is useful the following representation for each spatial orbital

$$\psi_i(\mathbf{r}) = R_i(r) Y_{\ell_i}^{m_i}(\Omega), \quad (19)$$

where $R_i(r)$ is the radial contribution and $Y_{\ell_i}^{m_i}(\Omega)$ represents the spherical harmonic functions. In this way, Eq. (15) is transformed into

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \hat{O}_{r_1} R_i(r_1) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r_1^2} R_i(r_1) + v(r_1) R_i(r_1) \\ & + \int d\Omega_1 Y_{\ell_i}^{m_i*}(\Omega_1) \int d\omega_1 \sigma_i^*(\omega_1) [J_a - K_a] \\ & \quad \times \sigma_i(\omega_1) R_i(r_1) Y_{\ell_i}^{m_i}(\Omega_1) = \epsilon_i R_i(r_1), \quad (20) \end{aligned}$$

with

$$\hat{O}_r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}. \quad (21)$$

For the Coulomb part, we have

$$\begin{aligned} & \int d\Omega_1 Y_{\ell_i}^{m_i*}(\Omega_1) \int d\omega_1 \sigma_i^*(\omega_1) J_a \sigma_i(\omega_1) R_i(r_1) Y_{\ell_i}^{m_i}(\Omega_1) \\ & = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] R_i(r_1). \quad (22) \end{aligned}$$

For the exchange contribution, the corresponding expression for K_a depends on the electron configuration defined for an atom since some of these integrals are zero. In summary, we have to solve Eq. (20) to obtain $R_i(r)$. The integrals involved in this solution are an important issue in this procedure.

In our group, we have developed the MEXICA-C code to study confined many-electron atoms [32]. This code is based on the Roothaan's approach [16], where a global basis set (GBS) is used,

$$R_i(r) = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu}^i f_{\mu}(r) = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu}^i N_{\mu} r^{\mu-1} e^{-\zeta_{\mu} r}, \quad (23)$$

TABLE I. Total and orbital energies in a.u. for the ground state ($1s^2$) of He, Li^+ , and Be^{2+} without presence of the plasma environment.

	He	Li^+	Be^{2+}
E_{HF}	-2.86168000	-7.23641520	-13.61129943
	-2.86168000 ^a	-7.23641520 ^a	-13.61129942 ^b
ϵ_{1s}	-0.91795540	-2.79236449	-5.66711560
	-0.91795555 ^b	-2.79236440 ^b	-5.66711560 ^b
E_{LMM}	-2.90372438	-7.27991341	-13.65556624
	-2.90372438 ^a	-7.27991341 ^a	-13.65556623 ^c

^aRef. [33]; ^bRef. [34]; ^cRef. [35].

which yields an algebraic problem to find the set of coefficients $\{c_{\mu}^i\}$. In Ref. [32], the reader can find details related to its implementation for confined atoms. Expressions of the integrals involved with DHS and ECSC potentials can be found in the Appendix. All these integrals have been implemented in MEXICA-C code to obtain the corresponding HF results.

B. The Lagrange mesh method computation

We have employed the lattice parameters [30] $N_x = N_y = 50$, $N_z = 40$, and the scaling parameters $h_x = h_y = 0.8$, $h_z = 0.5$.

IV. RESULTS

A. Two-electron atoms under plasma models

To check our implementation, we studied two-electron systems: He, Li^+ , and Be^{2+} . The case of the helium-like ions allows one to show in detail the effects of the plasma medium on the ground-state energy and understand the multielectronic results found in this work. The results obtained by HF and LMM for He, Li^+ , and Be^{2+} are reported in Table I for unconfined atoms, i.e., $b = 0$. From these results, we study the effect of the plasma on these atoms.

1. Hartree-Fock results for two-electron atoms embedded in a plasma

The results obtained for HF energy, E_{HF} , are summarized in Fig. 1. Specific values of E_{HF} as a function of the screening parameter b can be found in Table II.

We observe from Fig. 1 that the impact of the screening parameter of both plasma models is similar over the total energy when b is small (free case, no plasma environment). However, the cosine function involved in the ECSC potential induces an additional repulsive force, which is evidenced on the behavior of the total energy where the ECSC potential gives an energy above the results produced by the DHS model. Thus, the ECSC increases the total energy more quickly than the DHS potential for high values of b and consequently E_{HF} reaches zero more quickly with the ECSC potential.

Plasma effects are observed also over orbital energies, as evidenced in Fig. 2, where the orbital energy, ϵ_{1s} , is presented as a function of b . From this figure, we appreciate that for a fixed ϵ_{1s} , the DHS potential needs a b bigger than that presented by the ECSC potential to account for the same orbital

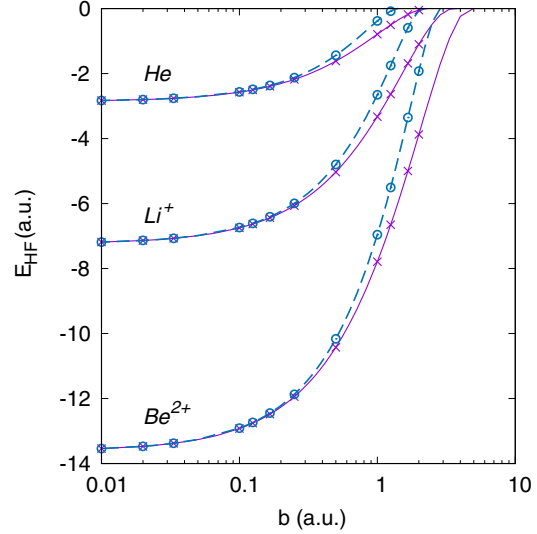


FIG. 1. Hartree-Fock total energy (E_{HF}), in atomic units, for He, Li^+ , and Be^{2+} considering two plasma models: (a) DHS (solid lines with crosses) and (b) ECSC (dashed line with circles).

energy. Thus, for this property, we corroborate the repulsive character of the cosine function involved in the ECSC plasma model. Within the HF method, the interpretation of the highest occupied atomic orbital, ϵ_{1s} , is given by Koopmans' theorem to estimate the ionization potential, I , through the relation

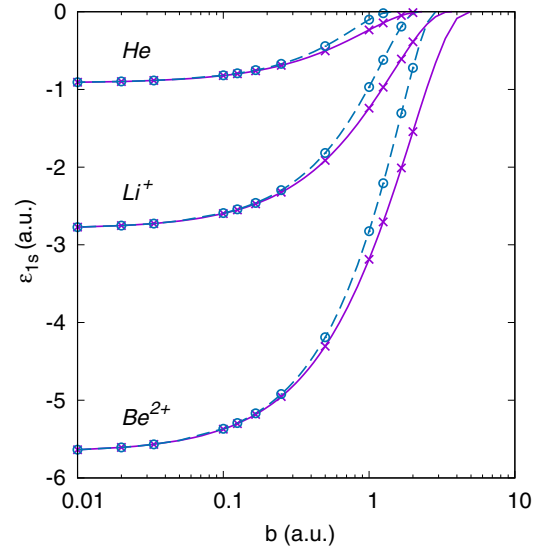


FIG. 2. $1s$ occupied atomic orbital energy (ϵ_{1s}), in atomic units, for He, Li^+ , and Be^{2+} considering two plasma models: (a) DHS (solid lines and crosses) and (b) ECSC (dashed line and circles).

TABLE II. Hartree-Fock (E_{HF}) and Lagrange mesh method (E_{LMM}) energies in a.u. for He, Li^+ , and Be^{2+} atoms embedded in two plasma models: (a) Debye-Hückel screening (DHS) potential and (b) exponential cosine screened Coulomb (ECSC) potential.

b	DHS		ECSC	
	E_{HF}	E_{LMM}	E_{HF}	E_{LMM}
He				
0.00	-2.86168000	-2.90372438	-2.86168000	-2.90372438
0.01	-2.83179695	-2.87383879	-2.83168078	-2.87372513
0.02	-2.80214627	-2.84418058	-2.80168624	-2.84373033
0.05	-2.71456596	-2.75654881	-2.71177590	-2.75381581
0.10	-2.57304480	-2.61485295	-2.56242532	-2.60443557
0.20	-2.30582711	-2.34700618	-2.26731385	-2.30911417
0.30	-2.05835487	-2.09862877	-1.97969172	-2.02101851
0.40	-1.82924600	-1.86845055	-1.70224716	-1.74285188
0.50	-1.61731891	-1.65540132	-1.43720300	-1.47695782
0.60	-1.42153378	-1.45855793	-1.18644936	-1.22546957
0.70	-1.24095212	-1.27710900	-0.95162140	-0.99043071
0.80	-1.07470790	-1.11033009	-0.73413066	-0.77390048
0.90	-0.92198643	-0.95756547	-0.53515646	-0.57805164
1.00	-0.78200897	-0.81821418	-0.35560267	-0.40526123
Li^+				
0.00	-7.23641520	-7.27991341	-7.23641520	-7.27991341
0.01	-7.18654470	-7.23004184	-7.18641579	-7.22991399
0.02	-7.13693203	-7.18042597	-7.13641991	-7.17991804
0.05	-6.98962383	-7.03309572	-6.98648788	-7.02998485
0.10	-6.74911134	-6.79250671	-6.73698462	-6.78047319
0.20	-6.28616252	-6.32926775	-6.24078692	-6.28421255
0.30	-5.84619377	-5.88884627	-5.75059269	-5.79386079
0.40	-5.42802377	-5.47008214	-5.26875708	-5.31174355
0.50	-5.03062137	-5.07196244	-4.79731188	-4.83987293
0.60	-4.65307483	-4.69359111	-4.33804460	-4.38002450
0.70	-4.29456922	-4.33416683	-3.89256451	-3.93380128
0.80	-3.95436946	-3.99296642	-3.46235785	-3.50268728
0.90	-3.63180712	-3.66933195	-3.04883503	-3.08809382
1.00	-3.32626993	-3.36266070	-2.65337235	-2.69140135
Be^{2+}				
0.00	-13.61129943	-13.65556624	-13.6112994	-13.6555662
0.01	-13.54143456	-13.58570078	-13.5412999	-13.5855667
0.02	-13.47183905	-13.51610351	-13.4713031	-13.5155699
0.05	-13.26465510	-13.30890741	-13.2613565	-13.3056228
0.10	-12.92461213	-12.96882195	-12.9117486	-12.9560115
0.20	-12.26371301	-12.30775948	-12.2147816	-12.2590182
0.30	-11.62746051	-11.67124775	-11.5226947	-11.5668640
0.40	-11.01484162	-11.05828309	-10.8375089	-10.8815551
0.50	-10.42494849	-10.46796597	-10.1610137	-10.2048693
0.60	-09.85696075	-09.89948343	-09.4948064	-09.5383953
0.70	-09.31013171	-09.35209544	-08.8403282	-08.8835682
0.80	-08.78377754	-08.82512416	-08.1988952	-08.2416997
0.90	-08.27726853	-08.31794528	-07.5717250	-07.6140050
1.00	-07.79002187	-07.82998099	-06.9599607	-07.0016262

$I \approx -\epsilon_{1s}$ [36]. In this context, Fig. 2 gives important information about the ionization of two-electron systems. From this figure, we observe the impact of a plasma environment over the ionization potential, which is reduced when b is increased; in fact, there is one value of b where $\epsilon_{1s} = 0$, indicating that under this circumstance the atom is ionized. This critical value

TABLE III. Critical screening parameter, b_{crit} , for ionization threshold of several atomic systems embedded in a plasma with DHS and ECSC screening. Corresponding values of change in information entropy, ΔS_ρ , and change in electron density, $\Delta\rho(0)$, are also reported (see text). All quantities in a.u.

Atom	DHS			ECSC		
	b_{crit}	ΔS_ρ	$\Delta\rho(0)$	b_{crit}	ΔS_ρ	$\Delta\rho(0)$
Be^{2+}	4.72	21.22	-33.92	2.87	24.68	-33.83
Li^+	3.55	23.77	-13.56	2.15	22.37	-13.35
He	2.33	17.36	-3.51	1.42	17.02	-3.40
Li	0.47	6.94	-0.58	0.26	6.07	-0.14
Be	0.78	14.07	-2.65	0.43	12.07	-0.99
Ne	1.10	12.68	-9.71	0.77	7.32	0.43
Na	0.40	7.33	-2.35	0.23	5.09	-0.28
Ar	0.74	14.38	-15.23	0.49	7.70	2.21
K	0.29	4.46	-9.73	0.17	2.17	-6.37

of the screening parameter, b_{crit} , is reported in Table III. From Table III, we observe an important difference between DHS and ECSC screening models; the cosine function involved in the ECSC is more repulsive than DHS and consequently the corresponding b_{crit} is bigger in DHS potential than that presented by the ECSC potential. We are now presenting a rationalization of these trends by invoking a conjecture based on the comparison theorem of quantum mechanics [13] valid for the multielectronic atoms. This will be followed by a similar analysis of the correlation energy obtained as the difference between the energy calculated using the LMM and the HF method, $E_{\text{LMM}} - E_{\text{HF}}$.

2. The correlation energy in the DHS and ECSC potentials: Ground state He-like atoms

The elementary comparison theorem of quantum mechanics states that if two spherically symmetric one-electron potentials are ordered, $v^{(1)}(r) \geq v^{(2)}(r)$, then their corresponding pairs of eigenvalues, for all n, ℓ , are ordered, $E_{n,\ell}^{(1)} \geq E_{n,\ell}^{(2)}$. For nonrelativistic Hamiltonians bounded from below, this theorem is a direct consequence of the variational characterization of the eigenspectrum [37–39]. Generalized comparison theorems have been proposed [40,41] which admit the two potential curves to cross over in a controlled fashion while maintaining a definite ordering of the respective eigenvalues. Refined comparison theorems applicable to the relativistic Dirac Hamiltonian have been also reported [42–44].

A concise summary of the work done on the comparison theorem is available in Refs. [45,46]. The conjectured comparison theorem obtained [13] in a series of plasma potentials as applied in the present context leads to $E_{\text{DHS}} < E_{\text{ECSC}}$. We note here that this relative ordering of energy levels holds good for both the HF and LMM estimates. The numerical results for the HF data have been already presented in Fig. 1, which validate the conjectured comparison theorem. In Fig. 3, we have similarly compared the LMM estimates of energy for the He, Li^+ , and Be^{2+} atoms in their ground state, and the corresponding data are reported in Table II. It is found that

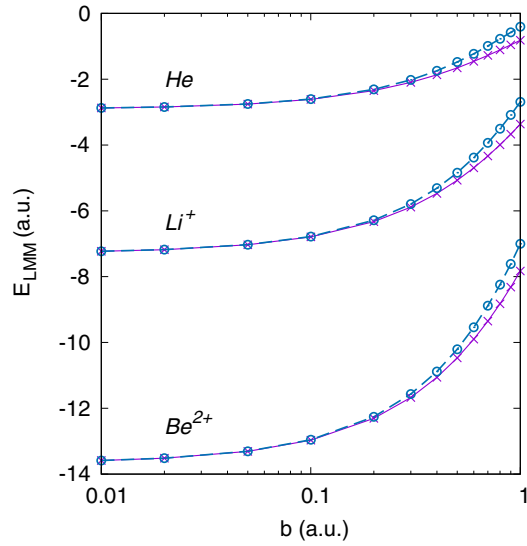


FIG. 3. Lagrange mesh method total energy (E_{LMM}), in atomic units, for He, Li^+ , and Be^{2+} considering two plasma models: (a) DHS (solid lines with crosses) and (b) ECSC (dashed line with circles).

the relative ordering of the energy levels is given by $E_{\text{DHS}} < E_{\text{ECSC}}$. A direct consequence of the trends observed in Figs. 1 and 3, namely the difference $E_{\text{DHS}} - E_{\text{ECSC}}$ in the HF case is found to be below that of the LMM estimates, gives rise to

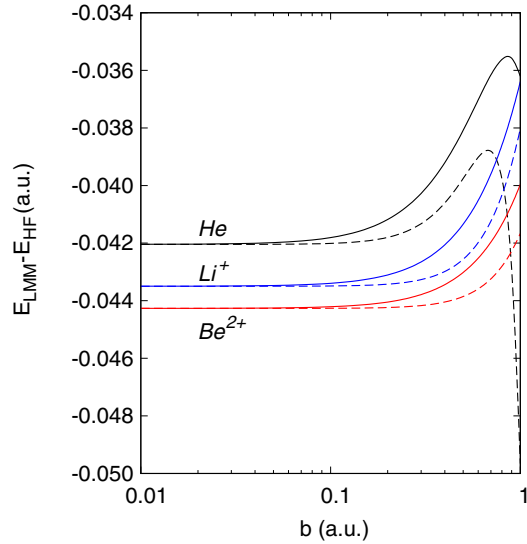


FIG. 4. $E_{\text{LMM}} - E_{\text{HF}}$ energy difference, in atomic units, for He, Li^+ , and Be^{2+} considering two plasma models: (a) DHS (solid lines) and (b) ECSC (dashed line).

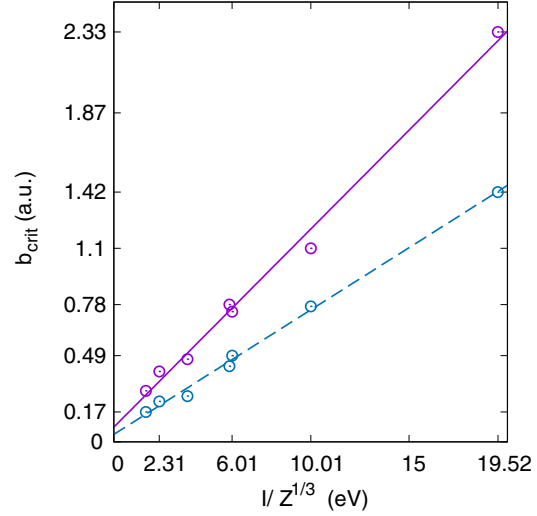


FIG. 5. Linear relationship $b_{\text{crit}} = mIZ^{-1/3} + k$, with I as the ionization potential and Z as the nuclear charge. (a) DHS model (solid line) with $m = 0.1125$ au/eV, $k = 0.0837$ au, and correlation coefficient of 0.9928. (b) ECSC model (dashed line) with $m = 0.0708$ au/eV, $k = 0.0438$ au, and correlation coefficient of 0.9960. Free atom values of the ionization potential values from NIST Atomic Spectra Database Ionization Energies Form [47].

the ordering of the electron correlation energy, E_{Corr} , defined as $E_{\text{LMM}} - E_{\text{HF}}$, according to $E_{\text{Corr-ECSC}} < E_{\text{Corr-DHS}}$. This is vindicated by the plot of correlation energy versus b shown in Fig. 4. Furthermore, we observe that as b increases, the difference becomes larger, that is, correlation effects are more important for stronger plasma, as well as when the electrons reach the ionization threshold.

B. Ionization by the action of a plasma in many-electron atoms

The effects presented by two-electron atoms when they are immersed in a plasma are also observed in many-electron atoms. In the same Table III, we do report the b_{crit} for several noble gases, alkali atoms, and Be. We must mention that MEXICA-C has implemented the unrestricted HF (UHF) method to solve the corresponding HF equations for open-shell atoms, e.g., alkali atoms. All atoms considered in this article exhibit the same difference between DHS and ECSC potentials; ECSC induces b smaller than DHS. We found an important result: $b_{\text{crit}}^{\text{alkali}} < b_{\text{crit}}^{\text{noble gases}}$. This result is connected with the ionization potential presented by alkali atoms and noble gases in the periodic table, since this behavior is mapped over values of b to eject an electron in a plasma. We observe that the neutral K atom presents the lowest b_{crit} and He the highest one. The behavior delivered by b_{crit} in this table suggests a relationship between this quantity and I reported for free atoms. Thus, by considering the periodicity of I through the coefficient $Z^{-1/3}$ [47], we have a nice linear relationship between $IZ^{-1/3}$ and b_{crit} , as corroborated in Fig. 5. In

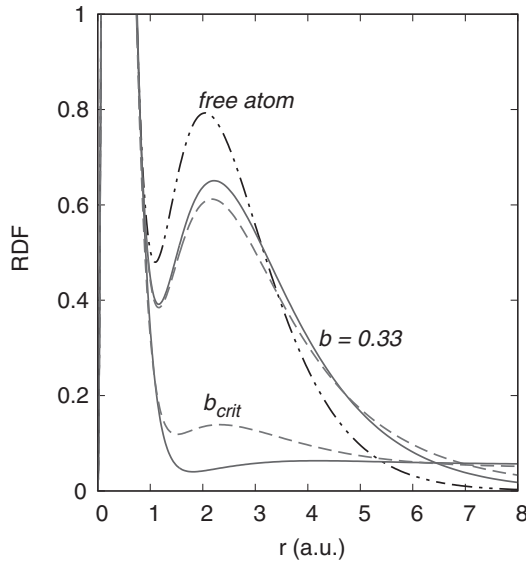


FIG. 6. Radial distribution function as obtained by the GBS approach for free beryllium atom (dot-dot-dashed line) and considering two plasma models: (a) DHS (solid lines) and (b) ECSC (dashed lines).

conclusion, b_{crit} is connected with I . We have included results for alkali and noble gas atoms since they are representative of the ionization potential in the periodic table. Therefore, in this table we are reporting upper and bottom bounds for b for some periods in the periodic table. Naturally, the linear relationships from Fig. 5 are useful. For example, the NIST Atomic Spectra Database Ionization Energies Form [48] reports for magnesium $I = 7.65$ eV; from the linear relationships of Fig. 5, we predict that $b_{\text{crit}} = 0.46$ au and 0.28 au for DHS and ECSC models, respectively. We must mention that the exponent's optimization in the basis set for Roothaan's approach is computationally expensive, and for that reason, we do not report b_{crit} for the whole periodic table.

We have included the beryllium atom in Table III since this atom presents interesting characteristics when it is confined by a constant potential, which induces ionization for particular confinement values. For this reason, we think it is convenient to analyze this atom under the action of the plasma models considered here. We present the radial distribution function (RDF) of the electron density in Fig. 6 for several values of b . By using the free atom as the reference, we observe that the most external maximum decreases when b is increased. The behavior of this local property is quite similar to that found in our laboratory for beryllium confined by a finite potential. For both plasma models, we found that for confinements where the atom is almost ionized, the electron density is spread out over the whole space. This effect is mapped also over the electron density evaluated at the nucleus, $\rho(0)$, through the difference $\Delta\rho(0) = \rho_{\text{plasma}}(0) - \rho_{\text{free}}(0)$, which is reported in Table III. Thus, we observe that when the atom is almost

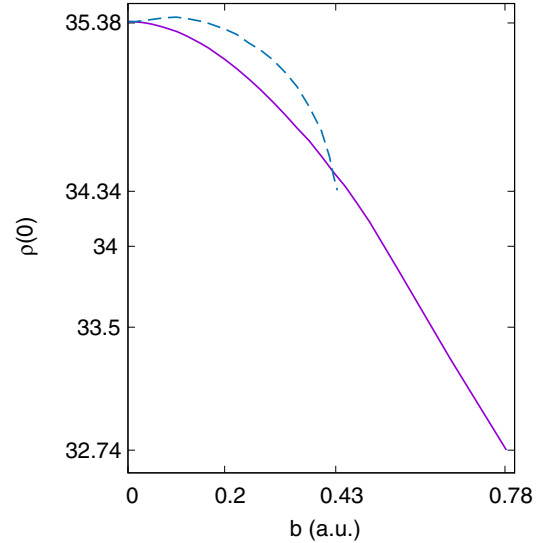


FIG. 7. Electron density evaluated at the origin of the beryllium atom considering two plasma models: (a) DHS (solid lines) and (b) ECSC (dashed lines).

ionized by a plasma, the electron density presents a reduction at the nucleus since part of this charge distribution has been delocalized. This is true for the DHS model for all atoms. For the ECSC model, there are two exceptions of this behavior, Ne and Ar; for these atoms, the electron density is localized close to the nucleus. Therefore, the confinement imposed by ECSC model predicts different results than those found by using the DHS model or a constant potential.

We have tracked the behavior of $\rho(0)$ as a function of b . This behavior is presented in Fig. 7 for the beryllium atom embedded in the DHS and ECSC plasma models. This figure reveals an important difference between ECSC and DHS models. For the DHS model, $\rho(0)$ always decreases when b is increased. However, for the ECSC model, $\rho(0)$ increases for some values of b . This result indicates that for some values of b the ECSC model localizes the electron density. In contrast, the electron density always is delocalized when b is increased in the DHS model. This result confirms that the ECSC potential is more repulsive than that imposed by the DHS potential.

Localization or delocalization of the electron density for confined atoms [49–53] has been studied through the Shannon entropy [54], defined as

$$S_\rho = - \int \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (24)$$

We consider that this quantity, useful in information theory field, is appropriate to measure the localization or delocalization of the electron density when atoms are confined [51,53], in particular by a plasma. The Shannon entropy for beryllium confined by DHS and ECSC potentials is presented in Fig. 8. For this plot, we used the spherical average of the

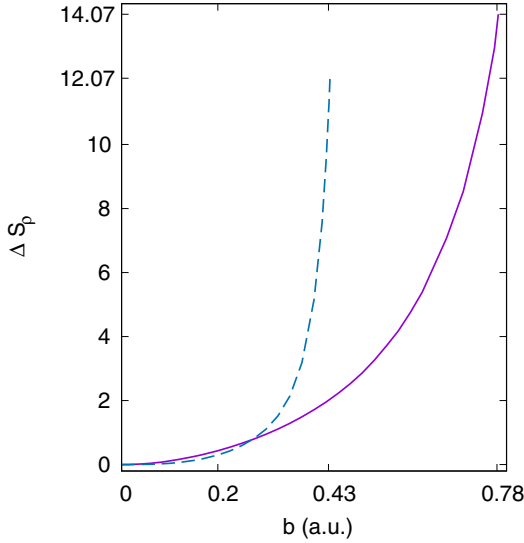


FIG. 8. Shannon entropy difference of the beryllium atom as a function of the plasma screening parameter as obtained by considering two plasma models: (a) DHS (solid lines) and (b) ECSC (dashed lines).

electron density, as in other reports [55]. In previous works, the difference $\Delta S_\rho = S_\rho^{\text{conf}} - S_\rho^{\text{free}}$ has been used as a measure of localization, $\Delta S_\rho < 0$, or delocalization $\Delta S_\rho > 0$ of the electron density [51,53]. We observe, from Fig. 8, that ΔS_ρ grows up rapidly when b is close to b_{crit} , indicating that for these values of b the electron density is delocalized. ΔS_ρ for b_{crit} is reported in Table III for the atoms considered in this article. From here, it is evident that this quantity is large when an electron is almost ejected from an atom by the action of a plasma.

V. CONCLUSIONS

In this article, we studied several closed- and open-shell atoms embedded in a plasma by means of two plasma models: the Debye-Hückel and an exponential cosine screened Coulomb potential. For both cases, the Hartree-Fock equations were solved by using a global basis set through the Roothaan's approach. The coupling strength associated to the plasma environment was varied until each atom was ionized. We found that this critical coupling strength has a direct relationship with the experimental ionization energy of each atom. Such a relationship is able to predict the critical coupling strength of neutral atoms from their corresponding ionization potential. We found that within a plasma when an atom is almost ionized, its electron density is delocalized and this behavior is corroborated by using the Shannon entropy since this property is increased rapidly under this circumstance. Finally, the theoretical estimates of electron correlation energy for the He-like atoms in the ground state are found to be ordered as the exponential cosine screened Coulomb potential staying below the corresponding Debye-Hückel screening potential,

in validation of a conjectured comparison theorem for the multielectronic atoms.

ACKNOWLEDGMENTS

C.M.-F., M.-A.M.-S., and J.G. thank CONACYT for the postdoctoral fellowship, Ph.D. scholarship (Grant No. 574390), and Project No. FC-2016/2412. R.C.-T. thanks UNAM DGAPA-PAPIIT-IN-111-820 and DGAPA-PASPA for support. K.D.S. thanks the Indian National Science Academy, New Delhi, for an award of senior scientist project. He is very grateful to Daniel Baye for a copy of the perlag code. The authors appreciate discussion with Prof. S. A. Cruz, and gratefully acknowledge the support from the computational facilities provided by the Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo at the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

APPENDIX: MATRIX ELEMENTS OF Roothaan's APPROACH

Because of the electron interaction with the plasma medium, the screening potential $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ adds an angular dependence. For example, for the DHS potential, Eq. (3) is rewritten as [4,11,15]

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{-b|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (\text{A1})$$

$$= -b \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) j_\ell(ibr_<) h_\ell^{(1)}(ibr_>) P_\ell(\cos \theta), \quad (\text{A2})$$

where $r_< = \min(r_1, r_2)$, $r_> = \max(r_1, r_2)$, θ is the angle between \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 , $P_\ell(x)$ are the Legendre polynomials, $j_\ell(x)$ are the spherical Bessel functions, and $h_\ell(x)$ are the Hankel functions of first kind for a given angular momentum number ℓ . In the case of ECSC potential, Eq. (5), the cosine term is expanded as a function of a sum of two exponential terms using Eq. (A1) twice [15].

Integrals in the HF method can be separated into radial and angular contributions. For the angular contribution, we used the Clebsch-Gordan coefficients and for the radial part we found integrals with the expression

$$I_{\text{DHSP}} = \int dr \frac{r_1^p r_2^q e^{-\alpha r_1} e^{-\beta r_2} e^{-|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|/\lambda}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}, \quad (\text{A3})$$

$$I_{\alpha\beta pq}^{(\ell,b)} = \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^p r_2^q e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} j_\ell(ibr_<) h_\ell^{(1)}(ibr_>) dr_1 dr_2, \quad (\text{A4})$$

and

$$I_{\text{ECSCP}} = \int dr \frac{r_1^p r_2^q e^{-\alpha r_1} e^{-\beta r_2} e^{-|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|/\lambda} \cos(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|/\lambda)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}, \quad (\text{A5})$$

where q and p are integers and α and β are real. In this case, the integral $I_{\alpha\beta pq}^{(\ell,b)}$ has a closed form

$$I_{\alpha\beta pq}^{(\ell,b)} = H_{\alpha\beta pq}^{(\ell,b)} + G_{\alpha\beta pq}^{(\ell,b)} \quad (\text{A6})$$

with

$$H_{\alpha\beta pq}^{(\ell,b)} = \sum_{m=0}^{\ell} \frac{(\ell+m)!}{2^m m! (\ell-m)! b^{m+1}} \sum_{\kappa=0}^{\ell} \frac{(\ell+\kappa)! (p-\kappa-1)!}{\kappa! (\ell-\kappa)! (2b)^{\kappa+1}} \times \left[\frac{(q-m-1)!}{(\beta+b)^{q-m}} \left(\frac{(-1)^{\kappa}}{(\alpha-b)^{p-\kappa}} + \frac{(-1)^{\ell+1}}{(\alpha+b)^{p-\kappa}} \right) - \sum_{s=0}^{p-\kappa-1} \frac{(q+s-m-1)!}{s!} \left(\frac{(-1)^{\kappa}}{(\alpha-b)^{p-s-\kappa} (\alpha+\beta)^{q+s-m}} + \frac{(-1)^{\ell+1}}{(\alpha+b)^{p-s-\kappa} (\alpha+\beta+2b)^{q+s-m}} \right) \right], \quad (\text{A7})$$

and

$$G_{\alpha\beta pq}^{(\ell,b)} = \sum_{m=0}^{\ell} \frac{(\ell+m)!}{m! (\ell-m)! (2b)^{m+1}} \times \sum_{\kappa=0}^{\ell} \frac{(\ell+\kappa)! (p-\kappa-1)!}{2^{\kappa} \kappa! (\ell-\kappa)! b^{\kappa+1} (\alpha+b)^{p-\kappa}} \times \sum_{s=0}^{q-\kappa-1} \frac{(\alpha+b)^s (q+s-m-1)!}{s!} \left(\frac{(-1)^m}{(\alpha+\beta)^{q+s-m}} + \frac{(-1)^{\ell+1}}{(\alpha+\beta+2b)^{q+s-m}} \right). \quad (\text{A8})$$

- [1] F. Graziani, M. Desjarlais, R. Redmer, and S. Trickey, eds., *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter*, Lecture Notes in Computational Science and Engineering Vol. 96 (Springer, Cham, 2014).
- [2] D. Salzmänn, ed., *Atomic Physics in Hot Plasmas* (Oxford University Press, Oxford, UK, 1998), p. 272.
- [3] M. S. Murillo and J. C. Weisheit, *Phys. Rep.* **302**, 1 (1998).
- [4] R. K. Janev, S. Zhang, and J. Wang, *Matt. Rad. Extrem.* **1**, 237 (2016).
- [5] P. Debye and E. Hückel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923).
- [6] P. Shukla and B. Eliasson, *Phys. Lett. A* **372**, 2897 (2008).
- [7] B. Saha and S. Fritzsche, *Phys. Rev. E* **73**, 036405 (2006).
- [8] J. Deprince, M. A. Bautista, S. Fritzsche, J. A. García, T. R. Kallman, C. Mendoza, P. Palmeri, and P. Quinet, *Astron. Astrophys.* **643**, A57 (2020).
- [9] S. Kar and Y. K. Ho, *Int. J. Quantum Chem.* **106**, 814 (2006).
- [10] A. Ghoshal and Y. K. Ho, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 075002 (2009).
- [11] M. C. Zammit, D. V. Fursa, I. Bray, and R. K. Janev, *Phys. Rev. A* **84**, 052705 (2011).
- [12] Y.-C. Lin, T.-K. Fang, and Y. K. Ho, *Phys. Plasmas* **22**, 032113 (2015).
- [13] K. D. Sen, J. Katriel, and H. E. Montgomery, *Ann. Phys.* **397**, 192 (2018).
- [14] S. Kar, Y.-S. Wang, and Y. K. Ho, *Phys. Rev. A* **99**, 042514 (2019).
- [15] L. G. Jiao, L. R. Zan, L. Zhu, J. Ma, and Y. K. Ho, *Comput. Phys. Commun.* **244**, 217 (2019).
- [16] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover, New York, 1996).
- [17] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, UK, 1994).
- [18] National Research Council, *Plasma Science: From Fundamental Research to Technological Applications* (The National Academies Press, Washington, DC, 1995), p. 224.
- [19] A. Sil, S. Canuto, and P. Mukherjee, *Adv. Quantum Chem.* **58**, 115 (2009).
- [20] Y. Y. Qi, J. G. Wang, and R. K. Janev, *Phys. Plasmas* **24**, 062110 (2017).
- [21] D. Baye and P.-H. Heenen, *J. Phys. A* **19**, 2041 (1986).
- [22] M. Hesse and D. Baye, *J. Phys. B* **32**, 5605 (1999).
- [23] M. Hesse and D. Baye, *J. Phys. B* **34**, 1425 (2001).
- [24] D. Baye and K. D. Sen, *Phys. Rev. E* **78**, 026701 (2008).
- [25] D. Baye, *Phys. Rep.* **565**, 1 (2015).
- [26] H. E. Montgomery, K. D. Sen, and J. Katriel, *Phys. Rev. A* **97**, 022503 (2018).
- [27] J. Katriel, H. E. Montgomery, and K. D. Sen, *Phys. Plasmas* **25**, 092111 (2018).
- [28] A. S. Coolidge and H. M. James, *Phys. Rev.* **51**, 855 (1937).
- [29] C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* **112**, 1649 (1958).
- [30] M. Bollhöfer and Y. Notay, *Comput. Phys. Commun.* **177**, 951 (2007).
- [31] L. U. Ancarani and K. V. Rodriguez, *Phys. Rev. A* **89**, 012507 (2014).
- [32] J. Garza, J.-M. Hernández-Pérez, J.-Z. Ramírez, and R. Vargas, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 015002 (2012).
- [33] A. L. Baskerville, A. W. King, and H. Cox, *R. Soc. Open Sci.* **6**, 181357 (2019).
- [34] C. Froese-Fischer, T. Brage, and P. Johnsson, *Computational Atomic Structure: An MCHF Approach* (Taylor & Francis, Philadelphia, 1997).
- [35] T. Koga, Y. Kasai, and A. J. Thakkar, *Int. J. Quantum Chem.* **46**, 689 (1993).
- [36] T. Koopmans, *Phys. (Amsterdam, Neth.)* **1**, 104 (1933).
- [37] M. Reed and B. Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics IV: Analysis of Operators* (Academic Press, New York, 1978).
- [38] W. Thirring, *A Course in Mathematical Physics 3: Quantum Mechanics of Atoms and Molecules* (Springer, New York, 1981).
- [39] X. R. Wang, *Phys. Rev. A* **46**, 7295 (1992).
- [40] R. L. Hall, *J. Phys. A* **25**, 4459 (1992).
- [41] R. L. Hall and Q. D. Katatbeh, *J. Phys. A* **35**, 8727 (2002).
- [42] G. Chen, *Phys. Rev. A* **72**, 044102 (2005).
- [43] R. L. Hall, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 090401 (2008), and references therein.
- [44] R. L. Hall and O. Yeşiltaş, *J. Phys. A* **43**, 195303 (2010).
- [45] C. Semay, *Phys. Rev. A* **83**, 024101 (2011).

- [46] R. L. Hall and P. Zorin, *Ann. Phys. (Berlin)* **527**, 408 (2015).
- [47] J. L. Gázquez, A. Vela, and M. Galván, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2606 (1986).
- [48] The NIST reference on constants, units, and uncertainty, <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>.
- [49] C. Aslangul, R. Constanciel, R. Daudel, and P. Kottis, *Adv. Quantum Chem.* **6**, 93 (1972).
- [50] K. D. Sen, *J. Chem. Phys.* **123**, 074110 (2005).
- [51] M. Rodríguez-Bautista, R. Vargas, N. Aquino, and J. Garza, *Int. J. Quantum Chem.* **118**, e25571 (2018).
- [52] J.-H. Ou and Y. K. Ho, *Atoms* **7**, 70 (2019).
- [53] M. A. Martínez-Sánchez, R. Vargas, and J. Garza, *Quantum Rep.* **1**, 208 (2019).
- [54] C. E. Shannon, *Bell Syst. Tech. J.* **27**, 379 (1948).
- [55] S. R. Gadre, S. B. Sears, S. J. Chakravorty, and R. D. Bendale, *Phys. Rev. A* **32**, 2602 (1985).