

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Efecto del solvente visto como un problema
de sistemas confinados**

Tesis que para obtener el grado de:

Doctorado en Ciencias (Química)

Presenta:

Mariano Rodríguez Bautista

Bajo la dirección de:

Dr. Jorge Garza Olguín

Jurado calificador

Presidente: Dr. Salvador Antonio Cruz Jiménez

Secretario: Dr. Annia Galano Jiménez

Vocal: Dr. Norberto Aquino Aquino

Vocal: Dr. Joaquín Barroso Flores

Vocal: Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez

Departamento de Química

Área de Físicoquímica Teórica



Ciudad de México, Julio de 2018

«Hay, en verdad, dos cosas diferentes: saber y creer que se sabe. La ciencia consiste en saber; en creer que se sabe está la ignorancia. »

Hipócrates

*Mi tesis la dedico con todo mi amor y cariño a mis padres Mónica
Bautista y Daniel Rodríguez Rodríguez...*

Agradecimientos

- Le agradezco a Dios por haberme dado la vida para poder concluir el grado de doctorado.
- Le doy gracias a mis padres Mónica y Daniel por ser mis pilares en mi formación como persona y como un profesional, además por todo su apoyo y amor incondicional que me han brindado a lo largo de mi vida. Gracias a ustedes mis queridos padres esta meta de mi vida la he cumplido.
- A mis amigos Alfredo Guevara, Adán Martínez, Anaid Flores, Beatriz Ramírez y Alejandra Monjaraz por sus consejos y apoyo durante mi estancia en el doctorado, así mismo a todos mis compañeros del área de fisicoquímica teórica.
- A mi asesor, el Dr. Jorge Garza Olguín por transmitirme sus conocimientos y experiencias para llevar a cabo mi grado de doctorado, también agradezco todo el apoyo y su paciencia para enseñarme. Gracias por permitirme haber sido su alumno.
- A mis sinodales, Annia Galano, Salvador Cruz, Norberto Aquino, Joaquín Barroso y Jorge Martín del Campo por aceptar ser mi jurado, por sus comentarios, observaciones y paciencia para la revisión de esta tesis.
- A Rubi Aylin Rosas agradezco su apoyo y consejos y, por acompañarme en los mejores y malos momentos en la etapa final de mi doctorado.
- Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca asignada para llevar a cabo mis estudios de Doctorado en Ciencias y a supercómputo y visualización en paralelo de la UAM-Iztapalapa.

Índice general

0.1. Introducción	1
1. Capítulo 1. Antecedentes	5
1.1. Modelos de Solvente en la Química Cuántica	5
1.2. Modelos de solvatación continua	7
1.3. Crítica a los modelos de solvente continuo.	14
2. Capítulo 2. Método de Hartree-Fock en el contexto de Roothaan	18
2.1. Las ecuaciones de Hartree-Fock	18
2.2. Aproximación de Roothaan	21
2.3. Ecuaciones de Roothaan dentro de la teoría de funcionales de la densidad . .	23
3. Capítulo 3. Átomos confinados por un potencial finito	25
3.1. Motivación	25
3.2. Método Hartree-Fock para átomos multielectrónicos confinados por un poten- cial finito	26
3.3. Detalles computacionales	37
3.3.1. Optimización de los parámetros variacionales ζ y γ	40
3.4. Resultados	43
3.4.1. Átomo de hidrógeno	43
3.4.2. Átomos polielectrónicos	45
4. Capítulo 4. Átomos confinados por un continuo dieléctrico	53
4.1. Motivación	53

4.2. Método de Hartree-Fock para átomos multielectrónicos confinados por un continuo dieléctrico isotrópico homogéneo	54
4.3. Dieléctrico	55
4.3.1. Átomo de hidrógeno, helio y litio	57
4.3.2. Sistemas atómicos cargados y confinados por un dieléctrico	65
5. Capítulo 5. Entropía de Shannon en átomos sometidos a diferentes confinamientos	75
5.1. Potencial finito	76
5.1.1. Átomo de hidrógeno	76
5.1.2. Átomos multielectrónicos	80
5.2. Dieléctrico	86
5.2.1. Átomo de hidrógeno	86
5.2.2. Átomos multielectrónicos	87
6. Capítulo 6	93
6.1. Conclusiones	93
6.2. Perspectivas	95
6.3. Productos realizados en este proyecto	97
Apéndice A. Artículos	99

0.1. Introducción

En muchas reacciones químicas, el solvente en fase líquida, sólida o gas juega un papel importante. Refiriéndonos sólo al solvente en fase líquida, por ejemplo en la rama de la química analítica, es relevante para la medición de constantes de disociación ácida (pK_a). El comportamiento cuantitativo de los ácidos y bases en solución sólo puede ser comprendido si se conocen los valores de pK_a . Las constantes de acidez tienen aplicación en diferentes áreas de la química, biología, medicina y geología [1–5]. Otro ejemplo donde el solvente juega un papel muy importante es en la rama de la electroquímica, en las reacciones de óxido-reducción. Como una aplicación tecnológica se puede mencionar el almacenamiento y la conversión de energía a través de baterías eléctricas [6]. Además el solvente es una parte fundamental para llevar a cabo las reacciones químicas en química orgánica, puesto que el solvente juega un papel muy importante en las velocidades de reacción en el cual está involucrado el estado de transición, es decir, el solvente estabiliza el estado de transición, y dependiendo de esto la reacción química se puede acelerar o retardar. [7, 8]

Hoy en día, con la asistencia de modelos teóricos, y del poder computacional, las simulaciones tienen gran auge para dar una mejor descripción microscópica de lo que ocurre a nivel macroscópico en sistemas solvatados. Con estos modelos se pueden estimar constantes de acidez, energías libres de Gibbs, potenciales de ionización, potenciales redox, entre otros, con un buen acuerdo a los observables físicos, lo que permite predecir aquellos datos que no están reportados a nivel experimental.

Dentro de la química cuántica puede modelarse el efecto del solvente tomando en cuenta de manera explícita a las moléculas que conforman a éste, o considerando su efecto de manera promediada, es decir, representando al medio como un dieléctrico continuo. Este último es el modelo más utilizado debido a que presenta dos ventajas importantes respecto al modelo explícito: 1) Se reduce el número de grados de libertad en la representación del solvente, y 2) La polarización eléctrica es modelada por la constante dieléctrica experimental y además se aproximan las fuerzas de largo alcance que dominan el fenómeno de solvatación.[9]

La importancia de diseñar un modelo de solvente continuo es de vital importancia para poder predecir propiedades fisicoquímicas del sistema de interés de forma correcta. La primera propuesta del modelo continuo fue hecha en el año 1920 por Born [10]. ¿Cuántos años pasarán para la última propuesta? No sabría contestar la pregunta, pero sí puedo decir que modelar la interacción solvente-soluto ha llevado mucho tiempo y se han propuesto una cantidad significativa de modelos de solvente continuo para moléculas dentro de la química cuántica.

Los modelos del solvente continuo llevan consigo una restricción sobre el sistema de estudio, ya que al solvatar un sistema, éste es rodeado por el solvente continuo y como consecuencia queda restringido espacialmente. Desde su aparición, ya se consideraba que debe ser tomando en cuenta el efecto de la limitación espacial del sistema. En 1961 C. A. Coulson y J. Jortner consideraron la limitación espacial del sistema por un medio continuo dieléctrico y publicaron un trabajo titulado “Efectos de medio ambiente sobre los niveles de energía atómicos”. [11] En 1976 Jane H. McCreery y colaboradores mencionaron que un sistema solvatado está restringido espacialmente, afectando a los electrones del sistema. [12] Recientemente, en el 2013, Zorrilla y colaboradores hacen una fuerte crítica a los modelos de solvente continuo indicando que el efecto de limitación espacial sobre el sistema no es tomado en cuenta de manera correcta (ellos lo mencionan como un confinamiento) [13] y en 2016 vuelven hacer énfasis en dicha crítica [14]. Por lo tanto, existe un efecto de limitación espacial del medio continuo sobre las propiedades electrónicas del sistema. Las propiedades del sistema se tienen que ver modificadas en comparación con las propiedades cuando no existe una limitación espacial.

En todos los modelos de solvatación que emplean la mecánica cuántica como solución, utilizan la función de onda para resolver el problema, pero al no tener solución exacta a la ecuación de Schrödinger en átomos multielectrónicos y moléculas, se recurre a aproximar a la función de onda, por ejemplo, la función de onda puede ser aproximada como un determinante de Slater y dentro de esta aproximación cada elemento del determinante se aproxima como un conjunto de funciones de base finito [15]. Los modelos de solvatación continua utilizan conjuntos de funciones de base diseñadas para sistemas libres. ¿Qué asegura que el conjunto de funciones base del sistema libre describa de manera correcta sistemas solvatados cuando

éstos se encuentran restringidos en un espacio por el solvente continuo? Sobre esta pregunta versa el trabajo de esta tesis.

Hipótesis

De lo discutido anteriormente podemos formular que los modelos de solvente continuo tienen una falla grave al considerar el conjunto de funciones base del sistema libre como solución al problema. El comportamiento del conjunto de funciones de base de un sistema libre es modificado cuando se impone una restricción espacial. En particular, la función de onda se ve afectada cuando está presente un dieléctrico. Así, propongo que si se le proporciona a las funciones de base información sobre el confinamiento, entonces se tendrá una mejor descripción del sistema confinado por el solvente.

Objetivo

Proponer un nuevo conjunto de funciones de base que consideren correctamente la limitación espacial del sistema impuesto por un confinamiento de potencial constante, en átomos multielectrónicos descritos por el método de Hartree-Fock.

Objetivos particulares

- Proponer un conjunto de funciones de base para átomos confinados por potenciales penetrables.
- Resolver las ecuaciones de Hartree-Fock para átomos confinados por un potencial finito usando un nuevo conjunto de funciones de base con el comportamiento asintótico correcto.
- Resolver las ecuaciones de Hartree-Fock para átomos confinados por un dieléctrico continuo isotrópico homogéneo, mediante el uso del nuevo conjunto de funciones de base.
- Evaluar cuantitativamente la deslocalización de la densidad electrónica para átomos confinados por una barrera de potencial de altura finita y por otra parte, por un medio dieléctrico.

- **Capítulo 1.** Se da una explicación de los modelos de solvente continuo e intentos por mejorar a dichos modelos de solvatación continua.
- **Capítulo 2.** Se explica en que consiste el método de Hartree-Fock con la aproximación de Roothaan y brevemente se abordan las ecuaciones de Kohn-Sham.
- **Capítulo 3.** Se emplea el método de Hartree-Fock con la aproximación de Roothaan para átomos confinados por un potencial finito constante. La parte principal en este capítulo, es la propuesta de un nuevo conjunto de funciones de base. Se presentan los resultados de energía total y orbital para diferentes átomos confinados.
- **Capítulo 4.** Se emplea el método de Hartree-Fock con la aproximación de Roothaan para átomos confinados por un dieléctrico continuo con $\epsilon = 80.0$ (constante dieléctrica del agua), se hace uso del conjunto de funciones de base del capítulo anterior para resolver este tipo de confinamiento. El confinamiento es aplicado a diferentes átomos (neutros y cargados), los resultados obtenidos se comparan y se analizan con respecto a otras dos bases utilizadas.
- **Capítulo 5.** La entropía de Shannon es utilizada como índice para medir la localización y deslocalización de la densidad electrónica en diferentes átomos confinados por un potencial finito constante y, también para el confinamiento por un dieléctrico continuo. En el caso del confinamiento por un dieléctrico continuo se estudian sistemas cargados. Las bases utilizadas en este capítulo son las mismas que se proponen para los capítulos anteriores.
- **Capítulo 6.** Conclusiones y perspectivas.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Modelos de Solvente en la Química Cuántica

Un aspecto importante dentro de la química computacional es evaluar el efecto del medio ambiente, como el solvente sobre un sistema de estudio. Los métodos teóricos que se utilizan para el tratamiento de la solvatación se basan en una descripción explícita tomando una subunidad de toda la disolución (el soluto) y la representación de los demás componentes (el solvente) como se muestra en la figura 1.1.

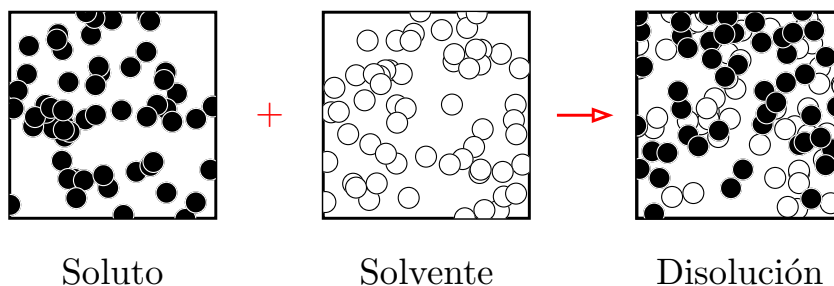


Figura 1.1: Los círculos de color negro representan al soluto y los círculos de color blanco al solvente, al mezclarlos se tiene la representación esquemática de una disolución.

Para hacer válido el párrafo anterior se tiene que suponer que la mezcla debe ser diluida, es importante dicha suposición para poder anular las posibles interacciones soluto-soluto. De esta forma es posible pensar que solamente se encuentran presentes la interacción entre el soluto-solvente y solvente-solvente en el tratamiento de líquidos. Existen una gran cantidad de trabajos teóricos que utilizan tres diferentes técnicas de solvatación (ver figura 1.2): [16]

1. Modelo de solvente explícito: El solvente es puesto de manera explícita o individual, es decir, el soluto es rodeado por moléculas de solvente;
2. Modelo de solvente continuo: El solvente es considerado como un medio continuo dieléctrico caracterizado por una constante dieléctrica ϵ ;
3. Modelo de solvente mixto: De manera general, las combinaciones de los modelos anteriores es posible, por ejemplo puede considerarse la primera esfera de solvatación explícita rodeando al soluto y el resto es tratado como un modelo continuo dieléctrico. Cada una de éstas puede ser subdivida de acuerdo a si en ellas se utiliza una descripción mecánica cuántica o clásica.

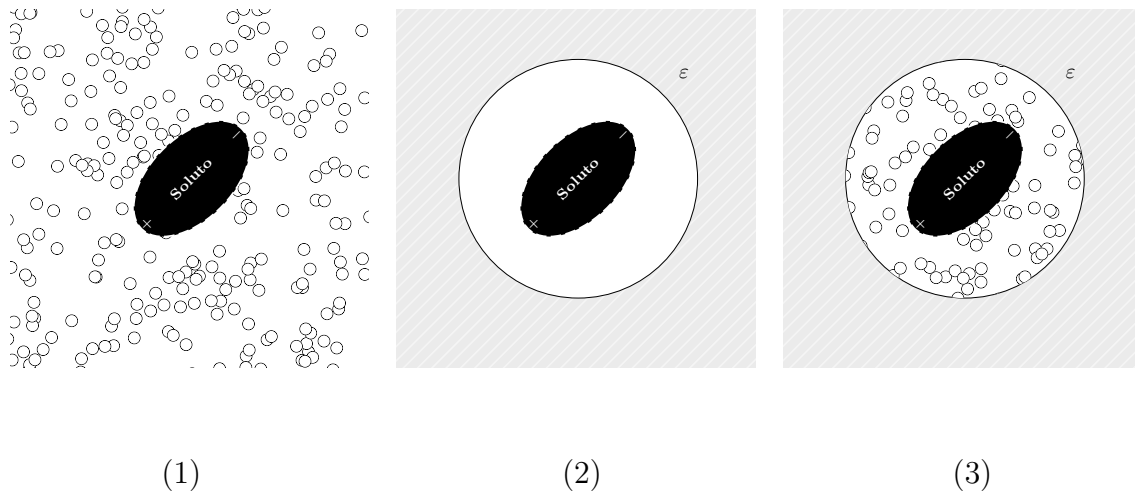


Figura 1.2: Representación de diferentes modelos de solvatación, en la figura al soluto le corresponde el **color negro**, el solvente explícito son los **círculos pequeños** y el medio continuo dieléctrico con valor de constante dieléctrica ϵ es el **color gris**: 1) Modelo de solvente explícito; 2) Modelo de solvente continuo; y 3) Modelo de solvente mixto.

1.2. Modelos de solvatación continua

En los modelos de solvatación continua no se da una representación discreta de las moléculas del solvente. Las moléculas del solvente son consideradas como un medio continuo dieléctrico infinito caracterizado por propiedades macroscópicas (constante dieléctrica, polarizabilidad, etc) [17] [18]. Al estar inmerso el soluto con el solvente, la distribución de carga del soluto polariza al solvente produciendo un potencial de reacción y que éste a su vez vuelve a alterar la distribución de carga del soluto.

El cambio de la energía libre de solvatación para insertar una molécula desde el vacío al solvente es calculada como

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{elec} + \Delta G_{VdW} + \Delta G_{cav}, \quad (1.1)$$

donde ΔG_{elec} es la componente electrostática, ΔG_{VdW} es la interacción entre el soluto-solvente y ΔG_{cav} es la energía libre requerida para formar la cavidad del soluto, en este último término está involucrada la reorganización de las moléculas de solvente alrededor del soluto y el trabajo hecho en la creación de la cavidad. Para la mayoría de los modelos de solvente continuo solamente se consideran la componente electrostática ΔG_{elec} y en todos los modelos utilizan la electrostática clásica para construir el potencial de interacción soluto-solvente.

La idea de concebir una aproximación del solvente como un medio continuo rodeando a un ión fue realizada por Max Born en 1920, quien también publicó un trabajo reportando energías libres de solvatación para iones.[10] En su modelo define una esfera que rodea un ión por el medio continuo dieléctrico a través de un radio iónico efectivo que es tomado de estructuras cristalinas (ver figura 1.3). Para el cálculo de la energía libre de solvatación empleó la ecuación

$$\Delta G_{elec} = -\frac{q^2}{2r_{efec}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (1.2)$$

donde q es la carga asociada al ion, r_{efec} es el radio iónico efectivo y ε es la constante dieléctrica.

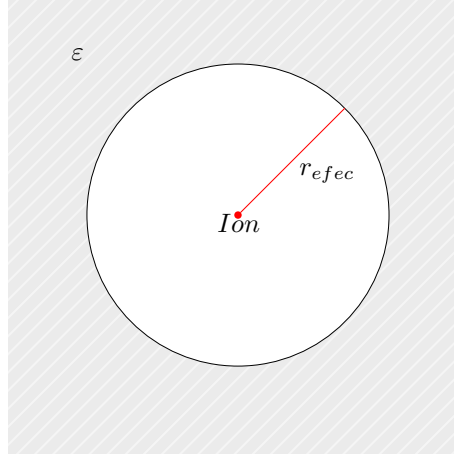


Figura 1.3: Representación del modelo de Born. En la figura el medio continuo dieléctrico ε está coloreado de gris, tiene una cavidad esférica de radio efectivo r_{efec} y en el centro de esta cavidad se encuentra el ion.

Born menciona que la ecuación 1.2 es una aproximación muy cruda a la energía libre de solvatación para iones, pero que lleva al entendimiento cualitativo de valores observados experimentalmente de energías de solvatación. A partir de la idea de Max Born, la cual se conoce como la aproximación del solvente continuo dieléctrico, se desarrollaron muchos trabajos extendiendo esta aproximación.

Por otro lado, Onsager [19] reportó un modelo similar al de Born llamado DO clásico (Dipole Only), dentro del modelo en lugar de considerar una distribución de cargas del soluto, Onsager trabajó con el momento dipolar $\mu = 2$ de un soluto localizando en el centro de una esfera que se encuentra rodeada por el solvente continuo (ver figura 1.4). Su expresión para el cálculo de la energía libre de solvatación en el modelo de Onsager tiene la siguiente expresión

$$\Delta G_{elec} = -\frac{(\varepsilon - 1)\mu^2}{(3\varepsilon + 1)R_c^3} \quad (1.3)$$

donde ε es la constante dieléctrica, μ el momento dipolar del soluto y R_c el radio de la esfera.

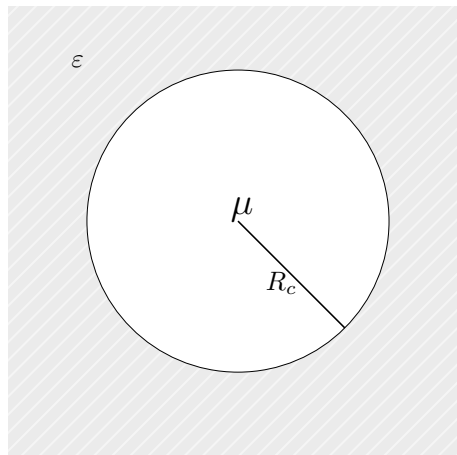


Figura 1.4: Representación del modelo de Onsager-Kirkwood. El medio continuo está coloreado de gris, tiene una cavidad de radio R_c y en el centro de ésta se encuentra el soluto representado por su momento dipolar μ .

Los modelos de solvente continuo posteriores al modelo de Born y Onsager que emplean la mecánica cuántica son conocidos como *modelos de campo de reacción auto-consistente* (SCRF: Self-Consistent Reaction Field) para el estudio de los efectos del solvente sobre las propiedades moleculares.

El diagrama 1.5 da una descripción general de los modelos de solvente continuo, todos los modelos siguen el mismo procedimiento con excepción en la evaluación del potencial de interacción soluto-solvente, \hat{V}_{int} . En este caso los modelos recurren a la electrostática clásica para poder construir dicho potencial de interacción, pero la forma en que se propone el potencial de interacción hace que cada modelo de solvente continuo sea único.

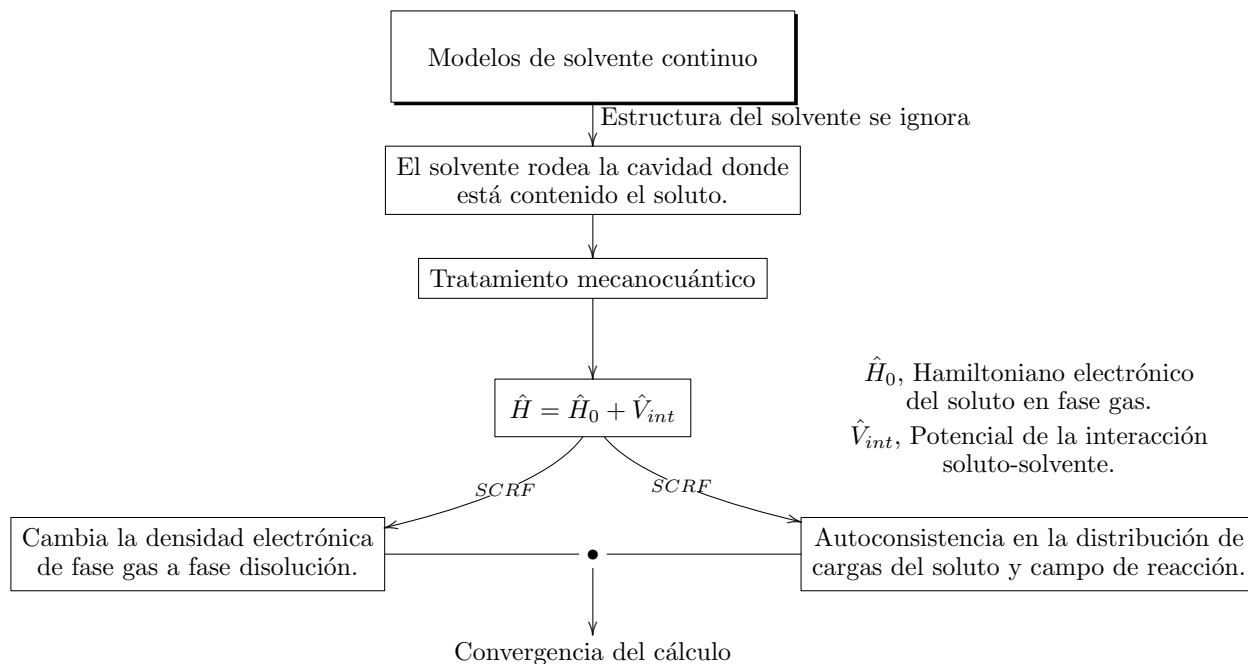


Figura 1.5: Diagrama de flujo para modelos de solvente continuo.

El modelo de Kirkwood y Onsager [19, 20], son llamados DO cuántico y SCME (Single-Center Multipole Expansion), y todas sus variantes DOx ($x = 1, 2, \dots, 5$) y $SCMEx$ ($x = 1, 2, \dots, 7$). [21] Para todos los modelos DOx la cavidad donde se encuentra el soluto es de forma esférica (ver figura 1.4), para los modelos $SCMEx$ en varios casos es esférica y en otros es elíptica (sólo para $SCME4$ la cavidad es de la forma del soluto). Para la convergencia de la energía, en estos modelos aplican el SCRF [22, 23] hasta que no haya un cambio significativo en el campo de reacción, en la densidad electrónica y en el momento multipolar (el momento dipolar en el caso DO cuántico). Por ejemplo, en el modelo DO cuántico la forma en que escribe Onsager el potencial de interacción entre el soluto-solvente \hat{V}_{int} es

$$\hat{V}_{int} = -\hat{\mu}^T \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)R_c^3} \langle \psi | \mu | \psi \rangle, \quad (1.4)$$

donde $\hat{\mu}^T$ es la transpuesta del operador de momento dipolar, ε es la constante dieléctrica, R_c es el radio de la esfera y ψ es la función de onda.

En el año 1961 C. A. Coulson y J. Jortner [11] proponen un modelo de solvente continuo, este modelo consistió en localizar al átomo de hidrógeno en el centro (O) de una cavidad esférica de radio R_c rodeada por un continuo dieléctrico ε (ver figura 1.6). Ellos hicieron uso del tratamiento variacional empleando el SCF (Self-Consistent Field) simple. El modelo consiste en representar al átomo de hidrógeno restringido espacialmente por el continuo dieléctrico. Los efectos de polarización los calcularon utilizando la electrostática clásica y como resultado para el potencial de interacción entre el soluto-solvente \hat{V}_{int} reportaron la siguiente expresión

$$\hat{V}_{int} = \begin{cases} -\frac{1}{r} + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \int_{R_c}^{\infty} p(r)r^{-2}dr, & \text{para } r \leq R_c, \\ -\frac{1}{r} + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \int_r^{\infty} p(r)r^{-2}dr, & \text{para } r > R_c, \end{cases} \quad (1.5)$$

donde $p(r) = \int_r^{\infty} |\psi(\tau)|^2 d\tau$ es una fracción de carga de los electrones, $\psi(\tau)$ es la función de onda asociada a la solución del problema y ε es la constante dieléctrica. Es claro que desde la expresión del potencial de interacción entre el soluto-solvente, se puede apreciar que el átomo de hidrógeno está limitado espacialmente.

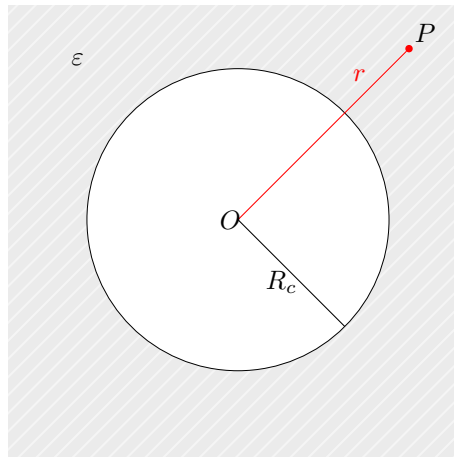


Figura 1.6: Representación del modelo de Coulson.

Los modelos de solvente continuo empleados en la química cuántica que hacen uso del SCRF, son aquellos en los cuales se involucran dos aproximaciones importantes dentro del potencial de interacción entre el soluto-solvente, V_{int} . La primera aproximación consiste en mejorar la forma de cavidad para representar mejor la polarización de la superficie de la

cavidad, la cavidad es propuesta como la forma del soluto. En estos modelos también se hace una segunda aproximación con respecto a la distribución continua de carga sobre la superficie de la cavidad, discretizándola (a estos modelos se les conoce como modelos de carga superficial aparente), esto implica fragmentar la superficie de la cavidad. Para tener una mejor idea, en la figura 1.7 se muestra un ejemplo de una molécula de agua (soluto) rodeado por algún solvente, la cavidad tiene la forma del soluto y sobre la superficie de la cavidad se encuentran dibujados puntos, los cuales están asociados a la distribución de carga discretizada. Es importante mencionar que existen diferentes técnicas para generar o construir la cavidad y además también para fragmentar la superficie de cavidad, cada uno de los modelos explica de manera detallada qué técnicas emplearon. En esta tesis no se tiene como objetivo el diseño y fragmentación de la cavidad, está más enfocado sobre el comportamiento de la función de onda que debe de ser solución a sistemas limitados espacialmente. [24]

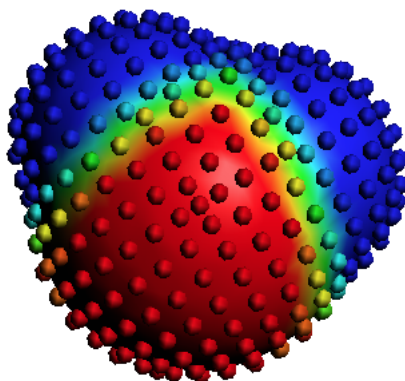


Figura 1.7: Superficie de la cavidad fragmentada de la molécula de agua, los puntos representan la distribución de carga asociada a la fragmentación.

Entre los trabajos pioneros se encuentran:

- El modelo continuo polarizable de Miertuš, Scrocco y Tomasi (Polarizable Continuum Model, llamado PCM) [25, 26] y sus variantes PCM_x ($x = 1, 2, \dots, 6$) [21].
- El modelo de apantallamiento tipo conductor COSMO (por las siglas en inglés de Conductor-like Screening Model) el cual fue propuesto por Klamt y Schuurmann [27]

con sus variantes [28–30] y además también sus extensiones a la mecánica estadística como es COSMO-RS (Real Solvent: RS) [31–33] y COSMO-SAC (Solvent Activity Coefficients: SAC) [34–36].

- Modelo de solvente implícito universal llamado SMD (por las siglas en inglés de Solvent Model Density) reportado por Marenich, Cramer y Truhlar [9].

Cada uno de estos modelos cuentan con diferentes modificaciones, en algunos casos no necesariamente realizadas por los autores originales. Con excepción del modelo SMD, se puede hallar información detallada de estos modelos y sus diferentes modificaciones en el libro *Solvent Effects and Chemical Reactivity* [21].

Diferencias entre los modelos basados en la cavidad:

- PCM y SMD, dentro de la mecánica estadística, toman en cuenta las condiciones de frontera de un dieléctrico para resolver la ecuación de Poisson. Sin embargo, entre estos dos métodos la construcción de la cavidad es distinta. Para la energía libre de solvatación de acuerdo a la ecuación 1.1 el único modelo que considera los tres términos es SMD, mientras PCM no considera el término de interacción entre el soluto y el solvente ΔG_{vdW} .
- En PCM y COSMO, la forma en la construcción de la cavidad es similar, la diferencia entre los modelos radica en cómo toman en cuenta las condición de frontera, para PCM corresponde la frontera de un dieléctrico y para COSMO la frontera de un metal, el término ΔG_{vdW} para el cálculo de la energía libre de solvatación no es considerado en ambos modelos.
- Entre SDM y COSMO, las diferencias entre estos dos modelos son, la construcción de la cavidad para el soluto, condición de frontera del modelo y el cálculo de energía libre de solvatación.

1.3. Crítica a los modelos de solvente continuo.

Existe un trabajo donde se hace una crítica muy fuerte hacia los modelos de campo de reacción autoconsistente. Esta crítica está dirigida hacia el papel tan importante de las condiciones a la frontera de las funciones de base para construir la densidad electrónica del soluto. Zorrilla y colaboradores [13, 14] proponen una forma de tomar en cuenta dichas condiciones. Ellos aseguran el decaimiento de las funciones de base en un radio de corte R_c (radio de la caja esférica). Abordan el problema conteniendo a los átomos en cajas de forma esférica y además toman en cuenta que las funciones de base del átomo libre son multiplicadas por una función definida en dos regiones,

$$f(r, R_c) = \begin{cases} 1, & \text{para } 0 \leq r \leq R_c, \\ 0, & \text{para } r > R_c, \end{cases} \quad (1.6)$$

donde en el intervalo $0 \leq r \leq R_c$ aseguran que las funciones de base existan y en $r > R_c$ imponen que las funciones de base se cancelen (sean cero). Su propuesta fue implementada en PCM, reportaron energías de confinamiento del átomo de hidrógeno, debido a que, no involucran la polarización del medio continuo, y además reportaron energías libres de solvatación de la molécula de hidrógeno.

Con respecto a la propuesta de Zorrilla et al., de anular las funciones de base después de un radio de corte (ecuación 1.6). Esto conlleva a que la construcción de la densidad electrónica sea nula después del radio de corte. Y para dicha propuesta existen una cantidad significativa de trabajos donde la función de onda o densidad electrónica es cancelada en el radio de corte, a este tipo de restricciones se le conoce como **confinamiento por paredes impenetrables o por un potencial infinito** [37–43].

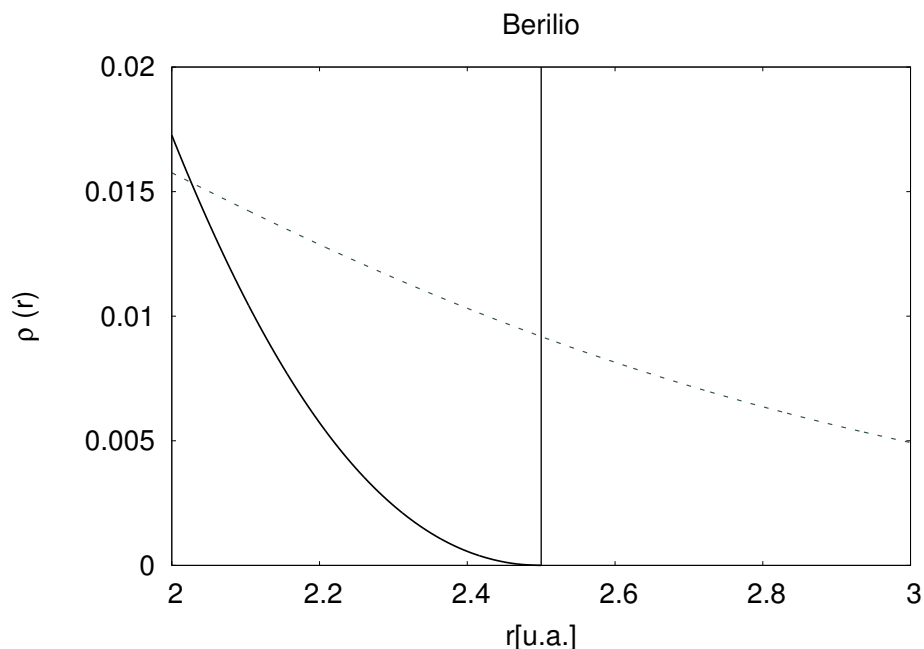


Figura 1.8: Gráfica de la densidad electrónica del berilio: línea vertical indica el radio de confinamiento $R_c = 2.5$ u.a., curva sólida representa la densidad electrónica para el átomo confinado por paredes impenetrables y la curva punteada es la densidad electrónica del átomo libre.

En la figura 1.8 se muestra una gráfica de la densidad electrónica de berilio cuando el sistema se encuentra libre (curva punteada) y cuando está confinado por un potencial infinito (curva sólida) [44]. Es necesario mencionar que en la figura, la densidad electrónica que pertenece al sistema confinado por un potencial infinito corresponde a la propuesta de Zorrilla et al. Nótese también que en todos modelos de solvatación continua utilizados en la química cuántica se hace uso de la densidad electrónica del sistema libre, aún sabiendo que el sistema se encuentra limitado espacialmente. Por lo tanto, en los modelos de solvatación continua la densidad electrónica debe tener un comportamiento de decaimiento distinto después de su limitación espacial, recalando que dicha densidad después de su limitación espacial, no tiene que ser nula como lo propuso Zorrilla et al., y además debe de cambiar su comportamiento distinto al sistema libre.

En este momento es pertinente preguntarnos ¿Qué información nos proporciona el confinamiento atómico por una cavidad esférica impenetrable de radio R_c (radio de confinamiento)?.

A este respecto, existen resultados que se han reportado y que son de gran interés para átomos multielectrónicos confinados por un potencial infinito empleando distintas metodologías como Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) [42, 44–48] y Hartree-Fock (HF) [37, 47, 49], de los que se desprenden los siguientes resultados:

- Para cualquier átomo, la energía total y orbital siempre crece significativamente cuando el radio de confinamiento se reduce.
- Existen cambios importantes en la energía orbital de los átomos cuando el radio de confinamiento alcanza un radio crítico, puesto que, después de dicho radio crítico de confinamiento los átomos reacomodan sus energías orbitales de tal forma que existen cruces entre ellas.
- El modelo de confinamiento impenetrable resulta inadecuado para describir situaciones reales en las que la barrera de confinamiento tiene altura finita.

Este último punto es de gran importancia debido a que Zorrilla et al. proponen este tipo de confinamiento en la crítica hacia los modelos de solvente continuo. Por lo tanto, si se utiliza esta propuesta es muy factible que conlleve a errores, los cuales pueden hacer que se describan de una manera errónea las propiedades de un sistema solvatado.

Es importante mencionar que antes del trabajo de Zorrilla et al., ya había un trabajo publicado en el año de 1976 por McCreery et al., donde ellos trabajaron con el modelo de solvente continuo de Kirkwood [20]. Su formulación incluye términos de disolvente macroscópicos electrostáticos en el Hamiltoniano, con un efecto que se produce al mismo tiempo en la función de onda, en lugar de aplicar una corrección de efecto del solvente a la distribución de carga del soluto libre. Es decir, ellos en el tratamiento del modelo clásico propusieron que todos los electrones del soluto deben de ser confinados dentro de una esfera, y para llevar acabo esto agregaron un potencial adicional (llamado función penalti) al Hamiltoniano de la forma

$$C = \sum_{i=1}^S \left(\frac{r_i}{R_c} \right)^n, \quad (1.7)$$

donde r_i corresponde a la posición los electrones del soluto, S representa el número total de electrones del soluto, R_c es el radio de la esfera donde se encuentra confinado el soluto y n está asociada a la siguiente expresión $n = 12((1/\nu) - (1/Rc))$ donde ν es el radio de van der Waals del soluto. Cuando emplean su modelo a los sistemas que estudiaron, la parte fundamental es que ellos hacen uso de funciones de base de sistemas libres, lo cual conlleva a que dichas funciones no contengan la información de la limitación espacial [12].

En resumen, se han propuesto trabajos donde intentan asociar la limitación espacial del sistema en los modelos de solvente continuo, sin embargo no han sido del todo satisfactorio, puesto que, un átomo al ser confinado por un medio dieléctrico continuo la ecuación de Schrödinger debe de contener en la solución la limitación espacial del sistema.

Capítulo 2

Método de Hartree-Fock en el contexto de Roothaan

2.1. Las ecuaciones de Hartree-Fock

El método Hartree-Fock es usado para el estudio de la estructura electrónica de átomos y moléculas. De manera simple, se tiene que recurrir a una aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger, puesto que, cuando el sistema es multielectrónico, resolver la ecuación de forma exacta es imposible, por lo tanto, el método de Hartree-Fock es una de las formas de aproximar la solución. [15]

Las ecuaciones de Hartree-Fock

La función de onda antisimétrica más simple que puede ser usada para describir el estado basal de un sistema de N -electrones, es representada por un simple determinante de Slater,

$$|\Psi_{HF}\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_a\chi_b \dots \chi_N\rangle, \quad (2.1)$$

donde $\{\chi_a\}$ representan a los orbitales de espín. La energía Hartree-Fock, E_{HF} , es el valor esperado del Hamiltoniano, \mathcal{H} , para esta función de onda tiene la expresión

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \mathcal{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_a^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle \chi_a \chi_b || \chi_a \chi_b \rangle, \quad (2.2)$$

con

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (2.3)$$

$$\langle \chi_a \chi_b || \chi_a \chi_b \rangle = \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle,$$

donde h es conocido como un operador monoeléctrico y $\langle \chi_a \chi_b || \chi_a \chi_b \rangle$ es la integral de cuatro centros o integral bielectrónica. La flexibilidad variacional en la función de onda de 2.1 permite elegir a los orbitales de espín.

Existe un conjunto $\{\chi_a\}$ que minimiza la energía E_{HF} . Sistemáticamente se pueden variar los orbitales de espín $\{\chi_a\}$. Sin embargo de todas las posibles funciones solamente la búsqueda se hace sobre aquellas que son ortonormales

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (2.4)$$

donde δ_{ab} es una delta de Kronecker.

Por lo tanto, la ecuación para los mejores orbitales de espín (Hartree-Fock) es

$$\begin{aligned} h(1)\chi_a(1) + \sum_{a \neq b}^N \left[\int d\vec{x}_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) - \sum_{a \neq b}^N \left[\int d\vec{x}_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) \\ = \varepsilon_a \chi_a(1), \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde $h(1)$ tiene asociado para cada electrón el término de energía cinética y el potencial externo núcleo-electrón. En la ecuación 2.5 la energía orbital de los orbitales de espín χ_a es ε_a y los términos que contienen sumas están asociados a los operadores coulombico y de intercambio.

Los operadores coulombico y de intercambio

A continuación se definen los operadores coulombico y de intercambio, los cuales ayudan a escribir la ecuación 2.5 de una forma compacta.

En la ecuación 2.5 el operador de Coulomb se define como

$$\begin{aligned}\mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) &= \left[\int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_b(2)}{r_{12}} \right] \chi_a(1), \\ &= \left[\int d\vec{x}_2 \frac{|\chi_b(2)|^2}{r_{12}} \right] \chi_a(1),\end{aligned}\tag{2.6}$$

donde el término entre corchetes cuadrados del lado derecho de la igualdad está relacionado con el potencial electrostático. El operador $\mathcal{J}_b(1)$ es un operador multiplicativo conocido como operador local.

Para el operador de intercambio en la ecuación 2.5 se define como

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{12}} \right] \chi_b(1),\tag{2.7}$$

donde $\mathcal{K}_b(1)$ es conocido como operador no-local, este operador es una consecuencia de la naturaleza antisimétrica del determinante de Slater usado para representar a la función de onda.

Dadas las definiciones de los operadores coulombico y de intercambio con ecuaciones 2.6 y 2.7 respectivamente, éstas son sustituidas en la ecuación 2.5 dando como resultado

$$\left[h(1) + \sum_{a \neq b}^N (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1).\tag{2.8}$$

Operador de Fock

Para poder obtener el operador de Fock f se tiene que, el operador en corchetes cuadrados es diferente para cada orbital de espín χ_a sobre el que éste opera (dado que la suma en 2.8 opera como $a \neq b$). De la tal forma que, inspeccionando las ecuaciones 2.6 y 2.7 se puede obtener

$$[\mathcal{J}_a(1) - \mathcal{K}_a(1)] \chi_a(1) = 0.\tag{2.9}$$

Entonces es posible adicionar este término a 2.8 para eliminar la restricción sobre la suma, y se define un **operador de Fock** f como

$$f(1) = h(1) + \sum_b^N (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)) \quad (2.10)$$

donde $\mathcal{J}_b(1)$ y $\mathcal{K}_b(1)$ corresponden al operador coulombico y de intercambio respectivamente, por lo tanto, las ecuaciones de Hartree-Fock se pueden escribir en su forma canónica como

$$f | \chi_a \rangle = \varepsilon_a | \chi_a \rangle \quad (2.11)$$

Esta es la forma usual de las ecuaciones de Hartree-Fock, el operador de Fock, $f(1)$, es la suma de un **operador Hamiltoniano del core** $h(1)$ y un operador de potencial efectivo que es llamado **potencial de Hartree-Fock**, $v^{HF}(1)$,

$$v^{HF}(1) = \sum_b^N \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1). \quad (2.12)$$

De tal forma que, tenemos que el operador de Fock se puede escribir como

$$f(1) = h(1) + v^{HF}(1). \quad (2.13)$$

2.2. Aproximación de Roothaan

Los orbitales de espín usados en la ecuación 2.1 son aquellos que satisfacen las ecuaciones de Hartree-Fock, recordando su forma canónica en la ecuación 2.11. Las expresiones para estas ecuaciones quedan determinadas sobre la simetría de espín, por lo tanto, cada orbital de espín χ_a tiene asociada su parte espacial $\psi_a(r)$ y su parte de espín $\sigma(\omega) = \alpha(\omega)$ (espín arriba) o $\beta(\omega)$ (espín abajo), es decir,

$$\chi_a(\vec{x}) = \begin{cases} \psi_a(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi_a(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases}. \quad (2.14)$$

Por ejemplo, si nosotros tenemos un sistema de capa cerrada cada orbital espacial es doblemente ocupado, además se considera igual número de orbitales con espín $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$ (debido

a la ocupación tenemos $N/2$ electrones para cada orbital). De modo que, el determinante de la ecuación 2.1 es

$$|\Psi_{HF}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\cdots\psi_a\bar{\psi}_a\cdots\psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle, \quad (2.15)$$

donde ψ pertenece a la parte espacial del espín α y $\bar{\psi}$ pertenece a la parte espacial del espín β .

De acuerdo a la construcción del determinante para capa cerrada considerando la parte espacial de los orbitales, las ecuaciones de Hartree-Fock en su forma canónica son

$$f(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_1) = \varepsilon_a\psi_a(\vec{r}_1), \quad (2.16)$$

donde el operador de Fock, f , tiene la forma

$$f(\vec{r}_1) = \hat{h}(\vec{r}_1) + \sum_{b=1}^{\frac{N}{2}} (2\mathcal{J}_b(\vec{r}_1) - \mathcal{K}_b(\vec{r}_1)). \quad (2.17)$$

Sustituyendo la ecuación 2.17 en 2.16 se obtiene una ecuación integro-diferencial a resolver para átomos con capa cerrada

$$\left[\hat{h}(\vec{r}_1) + \sum_{b=1}^{\frac{N}{2}} (2\mathcal{J}_b(\vec{r}_1) - \mathcal{K}_b(\vec{r}_1)) \right] \psi_a(\vec{r}_1) = \varepsilon_a\psi_a(\vec{r}_1), \quad (2.18)$$

con

$$\begin{aligned} \hat{h}(\vec{r}_1) &= -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + v(\vec{r}_1) \\ v(\vec{r}_1) &= -\sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\mathcal{J}_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_1) = \int d\vec{r}_2 \frac{\psi_b^*(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_2)}{r_{12}} \psi_a(\vec{r}_1), \quad (2.20)$$

$$\mathcal{K}_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_1) = \left[\int d\vec{r}_2 \frac{\psi_b^*(\vec{r}_2)\psi_a(\vec{r}_2)}{r_{12}} \psi_b(\vec{r}_1) \right]. \quad (2.21)$$

Ahora el problema es representar la parte espacial de los orbitales de espín, para ello Roothaan propuso que la parte espacial de los orbitales fuera escrita como una combinación de K funciones de base ϕ_μ , es decir,

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu}^i \phi_{\mu}(\vec{r}), \quad (2.22)$$

sustituyendo esta propuesta de Roothaan en la ecuación 2.16 se obtiene

$$f(\vec{r}_1) \sum_{\nu=1}^K c_{\nu}^i \phi_{\nu}(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^K c_{\nu}^i \phi_{\nu}(\vec{r}_1), \quad (2.23)$$

y multiplicando por la izquierda $\phi_{\mu}^*(\vec{r}_1)$ e integrando sobre \vec{r}_1 queda

$$\sum_{\nu=1}^K c_{\nu}^i \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^K c_{\nu}^i \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1). \quad (2.24)$$

De la ecuación anterior se define a los elementos de matriz del operador de Fock como

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1), \quad (2.25)$$

y a los elementos de la matriz de traslape como

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1). \quad (2.26)$$

Si reemplazamos estas dos definiciones en la ecuación 2.24, queda de la forma

$$\sum_{\nu=1}^K F_{\mu\nu} c_{\nu}^i = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^K S_{\mu\nu} c_{\nu}^i, \quad (2.27)$$

esta última ecuación puede ser escrita de manera matricial tal que toma la forma

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon, \quad (2.28)$$

donde los coeficientes \mathbf{C} se obtienen resolviendo esta ecuación como un problema de valores propios generalizado, llamado método de campo autoconsistente SCF (Self-Consistent-Field).

2.3. Ecuaciones de Roothaan dentro de la teoría de funcionales de la densidad

El método de Kohn-Sham (KS) está basado sobre un sistema de referencia construido con partículas no interactuantes. La energía total en este método es obtenida a partir de

$$E_{KS} = T_s + J[\rho] + E_{xc} + \int dr v(\vec{r})\rho(\vec{r}), \quad (2.29)$$

donde T_s representa la energía cinética asociada al sistema de referencia

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \chi_i \rangle, \quad (2.30)$$

la energía electrostática, J , proviene de la densidad electrónica, $\rho(r)$:

$$J = \frac{1}{2} \int \int dr dr' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.31)$$

Las contribuciones de intercambio y correlación, más una parte de la energía cinética, son contenidas en el funcional E_{xc} . El último término de la ecuación 2.29 representa la interacción núcleo-electrón.

La función de onda del sistema de referencia está representada por un determinante de Slater, que es construido con un conjunto de orbitales de espín, $\chi_i(\vec{x})$, como en el caso de Hartree-Fock. Los orbitales de espín que minimizan la ecuación 2.29 deben satisfacer

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) \right) \chi_i(\vec{x}) = \epsilon_i \chi_i(\vec{x}), \quad (2.32)$$

y la densidad electrónica está escrita como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \int d\omega \chi_i(\vec{x})^* \chi_i(\vec{x}). \quad (2.33)$$

Las ecuaciones de KS se resuelven como las de Hartree-Fock, obteniendo también el problema de valores propios generalizado, como en Hartree-Fock

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon.$$

Cabe mencionar que toda la maquinaria de Hartree-Fock usando la aproximación de Roothaan se puede emplear en KS; matriz de traslape, matriz de energía cinética, potencial externo, bielectrónicas o integrales de cuatro centros. El único término que se calcula mediante el uso de la densidad electrónica es el potencial de intercambio y correlación.

Capítulo 3

Átomos confinados por un potencial finito

3.1. Motivación

Tomando en cuenta las condiciones a la frontera apropiadas sobre la densidad electrónica, encontramos un trabajo que no tiene relación alguna con los modelos de solvatación continua, pero que tiene un impacto importante en como debe de ser la condición a la frontera de la densidad electrónica cuando el sistema se encuentra restringido espacialmente. Este trabajo fue realizado por E. Ley-Koo y S. Rubinstein quienes de forma teórica confinaron al átomo de hidrógeno por un potencial finito en una caja esférica, es decir, el potencial externo dentro y fuera de la caja tiene la forma [50]

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{1}{r} & r < r_0 \\ U_0 & r \geq r_0 \end{cases}, \quad (3.1)$$

donde r_0 es el tamaño de caja, $-\frac{1}{r}$ es el potencial núcleo-electrón y U_0 es un potencial finito constante. La solución exacta, $R(r)$, encontrada por estos autores dentro y fuera de la caja es

$$\begin{aligned}
R_{\nu l}(r) &= A_{\nu l} r^l \phi_{\nu l}(r) = A_{\nu l} r^l \sum_{s=0}^{\infty} c_s^{(l)} r^s & r < r_0, \\
R_{kl}(r) &= B_{kl} r^{-l-1} e^{-r} f_l(r) & r \geq r_0.
\end{aligned}
\tag{3.2}$$

donde l representa el número cuántico de momento angular, $A_{\nu l}$ y B_{kl} son coeficientes constantes, $\phi_{\nu l}(r)$ es la función de onda de Coulomb regular y $f_l(r)$ es una función hipergeométrica confluyente.

Lo más importante del trabajo de E. Ley Koo y S. Rubinstein, es la forma que tiene la función fuera de la caja, en especial el término $r^{-l-1}e^{-r}$ que asegura que la función de onda tenga un decaimiento más rápido después de r_0 , puesto que, la $f_l(r)$ es una función que diverge. Este resultado es muy importante, puesto que el comportamiento de la función de onda encontrada por ellos nos indica en este problema, que el átomo de hidrógeno al estar inmerso en un potencial continuo a pedazos, sus funciones de onda están dividida en dos regiones del espacio, con un decaimiento rápido después del tamaño de caja r_0 , en comparación con el comportamiento de la función de onda del sistema libre.

3.2. Método Hartree-Fock para átomos multielectrónicos confinados por un potencial finito

En el capítulo anterior (sección 2.1) se dió una explicación del método de Hartree-Fock para átomos multielectrónicos. Para el caso de átomos multielectrónicos confinados por un potencial finito constante, todas las ecuaciones de Hartree-Fock se conservan con excepción del potencial externo $v(r)$ que es construido de acuerdo a la ecuación 3.1 la cual es dividida en dos regiones del espacio

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

donde $-\frac{Z}{r}$ es el potencial núcleo-electrón y U_0 es un potencial finito de confinamiento.

En esta tesis propongo un nuevo conjunto de funciones base para representar los orbitales de Hartree-Fock, en átomos multielectrónicos confinados por un potencial finito. [51]

Para un confinamiento esférico, la forma apropiada de representar una función dentro del conjunto de funciones base es

$$\phi_{\mu}(\vec{r}) = Y_{l_{\mu}, m_{\mu}}(\Omega) f_{\mu}(r), \quad (3.3)$$

donde $Y_{l_{\mu}, m_{\mu}}(\Omega)$ son los armónicos esféricos y $f_{\mu}(r)$ es una función de prueba.

En esta tesis, la $f_{\mu}(r)$ se ha implementado en las ecuaciones de Hartree-Fock la cual tiene tres formas:

- Conjunto de función base I (BSI). Orbitales tipo Slater modificados con el comportamiento asintótico correcto. Donde la región exterior de la base se ha propuesto tomando la forma de la solución exacta en el término r^{-l-1} encontrada por Ley-Koo y Rubinstein [50],

$$f_{\mu}(r) = \begin{cases} f^{-}(r) = N_{\mu}^{-} r^{n_{\mu}-1} e^{-\zeta_{\mu} r}, & \text{si } r < R_c. \\ f^{+}(r) = N_{\mu}^{+} r^{-l_{\mu}-1} e^{-\alpha_{\mu} r}, & \text{si } r \geq R_c. \end{cases} \quad (3.4)$$

- Conjunto de función base II (BSII). Orbitales tipo Slater modificados con el comportamiento asintótico correcto y una función $(R_c - \gamma r)$ de acoplamiento en la región interior,

$$f_{\mu}(r) = \begin{cases} f^{-}(r) = N_{\mu}^{-} r^{n_{\mu}-1} e^{-\zeta_{\mu} r} (R_c - \gamma r), & \text{si } r < R_c. \\ f^{+}(r) = N_{\mu}^{+} r^{-l_{\mu}-1} e^{-\alpha_{\mu} r}, & \text{si } r \geq R_c. \end{cases} \quad (3.5)$$

El conjunto de función base es muy similar a la BSI, excepto que contiene una función de acoplamiento propuesta por Marín y Cruz [52].

- Conjunto de función base III (BSIII): Orbitales tipo Slater con una función radial de corte,

$$f_{\mu}(r) = N_{\mu} r^{n_{\mu}-1} e^{-\zeta_{\mu} r} \left(1 - \frac{r}{R_c} \right). \quad (3.6)$$

Este conjunto de funciones de base ha sido usado para el confinamiento de átomos con paredes impenetrables, en este trabajo es utilizado para propósitos de comparación [37, 39].

En los conjuntos de funciones de base anteriores: n es número cuántico principal, l momento angular, ζ , α y γ son parámetros variacionales, R_c radio de confinamiento, N_μ^- , N_μ^+ y N_μ son las constantes de normalización. En principio deben ser optimizados los tres parámetros variacionales, para BSI y BSII dependen del radio de confinamiento y de la altura de barrera, en la siguiente subsección se explicará en qué consiste la optimización de los parámetros variacionales relacionados a ζ y γ .

Antes de dar a conocer las expresiones que obtuvimos aplicando el valor esperado a las ecuaciones de Hartree-Fock, debemos de asegurar la continuidad en cada función de base de acuerdo a las ecuaciones 3.4 y 3.5.

Continuidad de las funciones de base

Al imponer continuidad sobre las bases BSI y BSII (ecuaciones 3.4 y 3.5) que están descritas en dos regiones del espacio cada una, estas ecuaciones tienen que cumplir dos condiciones de continuidad:

1. La función de base interna tiene que ser igual a la función externa evaluada en el radio de confinamiento, R_c ,

$$f^-(r = R_c) = f^+(r = R_c). \quad (3.7)$$

2. La derivada logarítmica de la función de base interna tiene que ser igual a la derivada logarítmica de la función de base externa evaluada en el radio de confinamiento, R_c ,

$$\frac{1}{f^-} \frac{df^-}{dr} \Big|_{r=R_c} = \frac{1}{f^+} \frac{df^+}{dr} \Big|_{r=R_c}. \quad (3.8)$$

Para no confundirse es necesario tener en mente que las expresiones que no tienen el parámetro variacional γ fueron obtenidas con la BSI de la ecuación 3.4 y las expresiones que tienen involucrado el parámetro variacional γ fueron obtenidas con la base BSII de acuerdo a la ecuación 3.5.

Para la primera condición, se encuentra la relación entre las constantes de normalización N_μ^+ y N_μ^- , haciendo las manipulaciones necesarias de álgebra y despejando a la constante de normalización N_μ^+ se llegan a las siguientes expresiones

$$\text{BSI} \longrightarrow N_{\mu}^{+} = N_{\mu}^{-} R_c^{l_{\mu}+n_{\mu}} e^{R_c(\alpha_{\mu}-\zeta_{\mu})}, \quad (3.9)$$

$$\text{BSII} \longrightarrow N_{\mu}^{+} = (\gamma - 1) N_{\mu}^{-} R_c^{l_{\mu}+n_{\mu}+1} \left(-e^{R_c(\alpha_{\mu}-\zeta_{\mu})} \right). \quad (3.10)$$

Para la segunda condición de continuidad, se puede encontrar la relación entre los parámetros variacionales ζ_{μ} y α_{μ} , por lo tanto, si despejamos al parámetro variacional α_{μ} se llegan a las siguientes expresiones

$$\text{BSI} \longrightarrow \alpha_{\mu} = \zeta_{\mu} - \frac{l_{\mu} + n_{\mu}}{R_c}, \quad (3.11)$$

$$\text{BSII} \longrightarrow \alpha_{\mu} = \zeta_{\mu} - \frac{\gamma + (\gamma - 1)l_{\mu} + (\gamma - 1)n_{\mu}}{(\gamma - 1)R_c}. \quad (3.12)$$

En vista de que se conoce la relación de exponentes por la segunda condición de continuidad, y simplemente para reducir la notación se sustituye la ecuación 3.11 en la ecuación 3.9 y la ecuación 3.12 en la ecuación 3.10, obteniendo una expresión para la relación de las constantes de normalización de N_{μ}^{+} en términos de N_{μ}^{-} como

$$N_{\mu}^{+} = N_{\mu}^{-} K_{\mu}, \quad (3.13)$$

donde K_{μ} es de la forma

$$\text{BSI} \longrightarrow K_{\mu} = e^{-l_{\mu}-n_{\mu}} R_c^{l_{\mu}+n_{\mu}}, \quad (3.14)$$

$$\text{BSII} \longrightarrow K_{\mu,\gamma} = (\gamma - 1) \left(-e^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}l_{\mu}-n_{\mu}} \right) R_c^{l_{\mu}+n_{\mu}+1}, \quad (3.15)$$

para poder distinguir la base en ambas expresiones, etiquetamos a $K_{\mu,\gamma}$ para la expresión de la base BSII que contiene el parámetro variacional lineal γ .

Hasta aquí solamente se han escrito las expresiones para la continuidad de las funciones de base (BSI y BSII) que utilizaremos para las ecuaciones de Hartree Fock.

En las ecuaciones de Hartree-Fock se encuentran involucradas la constante de normalización, matriz de traslape, matriz de potencial externo, matriz de energía cinética e integrales bielectrónicas, las cuales se explicarán a continuación.

Constante de normalización

La constante de normalización es obtenida a partir de

$$\int_0^\infty dr r^2 |f_\mu|^2 = 1, \quad (3.16)$$

donde f_μ pertenece a las ecuaciones 3.4 y 3.5, y recordando que están descritas en dos regiones del espacio tenemos

$$\int_0^{R_c} dr r^2 |f_\mu^-|^2 + \int_{R_c}^\infty dr r^2 |f_\mu^+|^2 = 1, \quad (3.17)$$

al hacer las manipulaciones algebraicas se fija el valor N_μ^- sustituyendo la relación 3.13 en el desarrollo de 3.17, por lo tanto, para cada función de base obtenemos las siguientes expresiones

$$\text{BSI} \longrightarrow |N_\mu^-|^2 \int_0^{R_c} dr r^{2n_\mu} e^{-2\zeta_\mu r} + |N_\mu^-|^2 K_\mu^2 \int_{R_c}^\infty dr r^{-2l_\mu} e^{-2\alpha_\mu r} = 1, \quad (3.18)$$

$$\text{BSII} \longrightarrow |N_\mu^-|^2 \int_0^{R_c} dr r^{2n_\mu} e^{-2\zeta_\mu r} + |N_\mu^-|^2 K_{\mu,\gamma}^2 \int_{R_c}^\infty dr r^{-2l_\mu} e^{-2\alpha_\mu r} (R_c - \gamma r)^2 = 1. \quad (3.19)$$

Al despejar la constante de normalización N_μ^- y tomando la raíz cuadrada positiva tenemos que las constantes de normalización tienen la forma

$$\text{BSI} \longrightarrow N_\mu^- = \frac{1}{\sqrt{K_\mu^2 \int_{R_c}^\infty dr r^{-2l_\mu} e^{-2r\alpha_\mu} + \int_0^{R_c} dr r^{2n_\mu} e^{-2r\zeta_\mu}}}, \quad (3.20)$$

$$\text{BSII} \longrightarrow N_\mu^- = \frac{1}{\sqrt{K_{\mu,\gamma}^2 \int_{R_c}^\infty dr r^{-2l_\mu} e^{-2r\alpha_\mu} + \int_0^{R_c} dr r^{2n_\mu} e^{-2r\zeta_\mu} (R_c - \gamma r)^2}}. \quad (3.21)$$

Matriz de traslaje

Para la matriz de traslaje se tiene que evaluar la integral

$$S_{\mu\nu} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \int_0^\infty dr r^2 f_\mu f_\nu, \quad (3.22)$$

de acuerdo a las bases BSI y BSII las cuales están descritas en dos regiones del espacio tenemos

$$S_{\mu\nu} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left[\int_0^{R_c} dr r^2 f_\mu^- f_\nu^- + \int_{R_c}^\infty dr r^2 f_\mu^+ f_\nu^+ \right]. \quad (3.23)$$

donde $\delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu}$ es una delta de Kronecker, la cual es consecuencia de la forma que tiene cada función de base 3.3. En este caso se encuentra involucrada la integral de los armónicos esféricos como una delta de Kronecker

$$\delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} = \int d\Omega Y_{m_\mu l_\mu}(\Omega) Y_{m_\nu l_\nu}(\Omega), \quad (3.24)$$

donde la delta puede tomar dos valores

$$\begin{cases} \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} = 1, & \text{si } \nu = \mu. \\ \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} = 0, & \text{si } \nu \neq \mu. \end{cases} \quad (3.25)$$

Tomando las expresiones de la base BSI y BSII para resolver la integral 3.23, se llega a que la matriz de traslape evaluada tiene la forma

$$\begin{aligned} \text{BSI} \longrightarrow S_{\mu\nu} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} & \left[N_\mu^- N_\nu^- \int_0^{R_c} dr r^{n_\mu + n_\nu} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} \right. \\ & \left. + N_\mu^+ N_\nu^+ \int_{R_c}^\infty dr r^{-(l_\mu + l_\nu)} e^{-r(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \right], \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} \text{BSII} \longrightarrow S_{\mu\nu} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} & \left[N_\mu^- N_\nu^- \int_0^{R_c} dr (R_c - \gamma r)^2 r^{n_\mu + n_\nu} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} \right. \\ & \left. N_\mu^+ N_\nu^+ \int_{R_c}^\infty dr r^{-(l_\mu + l_\nu)} e^{-r(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \right]. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Matriz de potencial externo

Para la matriz del potencial externo tenemos que evaluar la integral

$$V_{\mu\nu} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \int_0^\infty dr r^2 f_\mu v(r) f_\nu, \quad (3.28)$$

de acuerdo a la restricción espacial de las bases, se tiene que la matriz de potencial externo es de la forma

$$V_{\mu\nu} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left[\int_0^{R_c} dr r^2 f_\mu^- v(r) f_\nu^- + \int_{R_c}^\infty dr r^2 f_\mu^+ v(r) f_\nu^+ \right] \quad (3.29)$$

donde el $v(r)$ es de acuerdo a la ecuación 3.1 la cual es

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & \text{para } r < R_c, \\ U_0 & \text{para } r \geq R_c. \end{cases}$$

Al sustituir la expresión anterior en 3.29 tenemos que el potencial externo toma la forma

$$V_{\mu\nu} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left[\int_0^{R_c} dr r^2 f_\mu^- \left(-\frac{Z}{r} \right) f_\nu^- + \int_{R_c}^\infty dr r^2 f_\mu^+ U_0 f_\nu^+ \right], \quad (3.30)$$

por lo tanto, de acuerdo a la restricción espacial que tiene el potencial finito sobre el sistema, se puede ver que al aplicar el valor esperado sobre el potencial externo a U_0 le corresponde la región exterior de la base que se ha propuesto, la cual contiene el comportamiento asintótico correcto. Las expresiones que obtuvimos para la matriz de potencial externo son

$$\text{BSI} \longrightarrow V_{\mu\nu} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left(-Z N_\mu^- N_\nu^- \int_0^{R_c} dr r^{n_\mu + n_\nu - 1} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} + U_0 N_\mu^+ N_\nu^+ \int_{R_c}^\infty dr r^{-(l_\mu + l_\nu)} e^{-r(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \right), \quad (3.31)$$

$$\text{BSII} \longrightarrow V_{\mu\nu} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left(-Z N_\mu^- N_\nu^- \int_0^{R_c} dr (R_c - r\gamma)^2 r^{n_\mu + n_\nu - 1} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} + U_0 N_\mu^+ N_\nu^+ \int_{R_c}^\infty dr r^{-(l_\mu + l_\nu)} e^{-r(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \right). \quad (3.32)$$

Matriz de energía cinética

Para la integral de la energía cinética, se tiene que considerar el Laplaciano en coordenadas esféricas. El Laplaciano en esta forma tiene contenida su parte angular y su parte radial. En este caso trabajando primeramente sobre la parte radial $-1/2\nabla^2$ se tiene

$$K_{\mu\nu}^{(1)} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \int_0^\infty dr r^2 f_\mu \left[-\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \right] f_\nu. \quad (3.33)$$

De acuerdo a la BSI y BSII tenemos que separar la ecuación anterior en dos regiones del espacio de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
K_{\mu\nu}^{(1)} = & -\frac{1}{2}\delta_{l_\mu l_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu}\int_0^{R_c} dr r^2 f_\mu^-(r)\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{df_\nu^-(r)}{dr}\right)\right] \\
& -\frac{1}{2}\delta_{l_\mu l_\nu}\delta_{m_\mu m_\nu}\int_{R_c}^\infty dr r^2 f_\mu^+(r)\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{df_\nu^+(r)}{dr}\right)\right],
\end{aligned} \tag{3.34}$$

al hacer la respectiva sustitución de las bases BSI y BSII, las integrales que obtuvimos en esta expresión son

$$\begin{aligned}
\text{BSI} \longrightarrow K_{\mu\nu}^{(1)} = & -\frac{1}{2}N_\mu^- N_\nu^- \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left[(n_\nu - 1) n_\nu \int_0^{R_c} dr r^{n_\mu + n_\nu - 2} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} \right. \\
& \left. - 2\zeta_\nu n_\nu \int_0^{R_c} dr r^{n_\mu + n_\nu - 1} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} + \zeta_\nu^2 \int_0^{R_c} dr r^{n_\mu + n_\nu} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} \right] \\
& -\frac{1}{2}N_\mu^+ N_\nu^+ \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left[l_\nu (l_\nu + 1) \int_{R_c}^\infty dr r^{-l_\mu - l_\nu - 2} e^{-r(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \right. \\
& \left. + 2\alpha_\nu l_\nu \int_{R_c}^\infty dr r^{-l_\mu - l_\nu - 1} e^{-r(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} + \alpha_\nu^2 \int_{R_c}^\infty dr r^{-l_\mu - l_\nu} e^{-r(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \right],
\end{aligned} \tag{3.35}$$

$$\begin{aligned}
\text{BSII} \longrightarrow K_{\mu\nu}^{(1)} = & -\frac{1}{2}N_\mu^- N_\nu^- \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left[R_c^2 (n_\nu - 1) n_\nu \int_0^{R_c} dr r^{n_\mu + n_\nu - 2} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} \right. \\
& - 2R_c n_\nu (R_c \zeta_\nu + \gamma n_\nu) \int_0^{R_c} dr r^{n_\mu + n_\nu - 1} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} \\
& + (\gamma n_\nu (4R_c \zeta_\nu + \gamma) + R_c \zeta_\nu (R_c \zeta_\nu + 2\gamma) + \gamma^2 n_\nu^2) \int_0^{R_c} dr r^{n_\mu + n_\nu} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} \\
& - 2\gamma \zeta_\nu (R_c \zeta_\nu + \gamma + \gamma n_\nu) \int_0^{R_c} dr r^{n_\mu + n_\nu + 1} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} \\
& \left. + \gamma^2 \zeta_\nu^2 \int_0^{R_c} dr r^{n_\mu + n_\nu + 2} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} \right] \\
& -\frac{1}{2}N_\mu^+ N_\nu^+ \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left[l_\nu (l_\nu + 1) \int_{R_c}^\infty dr r^{-l_\mu - l_\nu - 2} e^{-r(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \right. \\
& \left. + 2\alpha_\nu l_\nu \int_{R_c}^\infty dr r^{-l_\mu - l_\nu - 1} e^{-r(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} + \alpha_\nu^2 \int_{R_c}^\infty dr r^{-l_\mu - l_\nu} e^{-r(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \right].
\end{aligned} \tag{3.36}$$

También se tiene que evaluar la parte angular del Laplaciano en coordenadas esféricas que tiene la forma

$$K_{\mu\nu}^{(2)} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \int_0^\infty dr r^2 f_\mu(-l_\nu(l_\nu + 1)) f_\nu, \tag{3.37}$$

donde l es el momento angular relacionado al número cuántico principal.

De acuerdo a que las bases están descritas en dos regiones en el espacio, tenemos que la expresión anterior toma la forma

$$K_{\mu\nu}^{(2)} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left[\int_0^{R_c} dr r^2 f_\mu^-(-l_\nu(l_\nu + 1)) f_\nu^- + \int_{R_c}^\infty dr r^2 f_\mu^+(-l_\nu(l_\nu + 1)) f_\nu^+ \right], \quad (3.38)$$

por lo tanto, las integrales que obtuvimos para la base BSI y BSII son de la forma

$$\begin{aligned} \text{BSI} \longrightarrow K_{\mu\nu}^{(2)} = & -N_\mu^- N_\nu^- \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left[l_\nu (l_\nu + 1) \int_0^{R_c} dr r^{n_\mu + n_\nu} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} \right] \\ & - N_\mu^+ N_\nu^+ \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left[l_\nu (l_\nu + 1) \int_{R_c}^\infty dr r^{-l_\mu - l_\nu} e^{-r(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \right], \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned} \text{BSII} \longrightarrow K_{\mu\nu}^{(2)} = & -N_\mu^- N_\nu^- \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left[l_\nu (l_\nu + 1) \int_0^{R_c} dr (R_c - r\gamma)^2 r^{n_\mu + n_\nu} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} \right] \\ & - N_\mu^+ N_\nu^+ \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \left[l_\nu (l_\nu + 1) \int_{R_c}^\infty dr r^{-l_\mu - l_\nu} e^{-r(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \right]. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Para cada una de las expresiones obtenidas tenemos que la matriz de energía cinética completa es de la forma

$$K_{\mu\nu} = K_{\mu\nu}^{(1)} + K_{\mu\nu}^{(2)}. \quad (3.41)$$

Integrales bielectrónicas

Las integrales bielectrónicas o también llamada integrales de cuatro centros, están relacionadas con la integral coulómbica y la integral de intercambio, la integral bielectrónica es de la forma

$$\begin{aligned} \text{Bielec}(\mu\nu|\lambda\sigma) = & \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 r_1^2 r_2^2 f_\mu(r_1) f_\nu(r_1) f_\lambda(r_2) f_\sigma(r_2) \frac{1}{r_{12}} \text{Sen}\theta_1 \text{Sen}\theta_2, \end{aligned} \quad (3.42)$$

donde, *Bielec* es la integral bielectrónica. Para la evaluación de esta integral se emplea el desarrollo de $\frac{1}{r_{12}}$ en términos de los armónicos esféricos, [53]

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* Y_l^m(\theta_2, \phi_2), \quad (3.43)$$

donde $r_{<}$ significa la más pequeña de las variables r_1 y r_2 , y $r_{>}$ la mayor de estas variables.[54].

Por lo tanto, sustituyendo esta expresión en la ecuación 3.42 tenemos

$$\begin{aligned} Bielec(\mu\nu|\lambda\sigma) &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \\ &r_1^2 r_2^2 f_{\mu}(r_1) f_{\nu}(r_1) f_{\lambda}(r_2) f_{\sigma}(r_2) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* Y_l^m(\theta_2, \phi_2) Sen\theta_1 Sen\theta_2, \end{aligned} \quad (3.44)$$

dentro de esta ecuación se encuentran relacionados los coeficientes de Clebsch Gordan que tienen que ver con la integral de la parte angular sobre los armónicos esféricos $Y(\Omega)$, cabe mencionar que en los coeficientes se involucra el ángulo sólido.[55] Por lo tanto con fines de reducir la notación, pero sin dejar de considerar que las sumas e integrales sobre la parte angular se encuentran presentes, por lo tanto, me permito escribir solamente la ecuación sobre la parte radial de la siguiente forma

$$Rad(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dr_1 dr_2 r_1^2 r_2^2 f_{\mu}(r_1) f_{\nu}(r_1) f_{\lambda}(r_2) f_{\sigma}(r_2) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}}, \quad (3.45)$$

donde, Rad es la integral sobre la parte radial de la bielectrónica. Considerando que $r_1 < r_2$, así como también que $r_1 > r_2$, podemos reescribir esta ecuación como

$$\begin{aligned} Rad(\mu\nu|\lambda\sigma) &= \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 f_{\mu}(r_1) f_{\nu}(r_1) \left[\int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 f_{\lambda}(r_2) f_{\sigma}(r_2) \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} + \right. \\ &\left. \int_{r_1}^{\infty} dr_2 r_2^2 f_{\lambda}(r_2) f_{\sigma}(r_2) \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} \right], \end{aligned} \quad (3.46)$$

o

$$\begin{aligned} Rad(\mu\nu|\lambda\sigma) &= \int_0^{\infty} dr_1 r_1^{1-l} f_{\mu}(r_1) f_{\nu}(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^{2+l} f_{\lambda}(r_2) f_{\sigma}(r_2) \\ &+ \int_0^{\infty} dr_1 r_1^{2+l} f_{\mu}(r_1) f_{\nu}(r_1) \int_{r_1}^{\infty} dr_2 r_2^{1-l} f_{\lambda}(r_2) f_{\sigma}(r_2). \end{aligned} \quad (3.47)$$

La limitación espacial juega un papel importante en el desarrollo de las integrales, puesto que, la interpretación es completamente distinta al sistema libre, debido a que, ahora la interacción entre electrones se encuentra dividida en dos regiones del espacio y para cada

una de ellas existe una expresión. Primero dividiendo la integral $\int_0^\infty dr$ como $\int_0^{R_c} dr + \int_{R_c}^\infty dr$, dado que, existe un radio de confinamiento, R_c , que divide en dos regiones a la integral, por lo tanto, obtenemos la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
Rad(\mu\nu|\lambda\sigma) &= \int_0^{R_c} dr_1 r_1^{1-l} f_\mu^-(r_1) f_\nu^-(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^{2+l} f_\lambda(r_2) f_\sigma(r_2) \\
&+ \int_{R_c}^\infty dr_1 r_1^{1-l} f_\mu^+(r_1) f_\nu^+(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^{2+l} f_\lambda(r_2) f_\sigma(r_2) \\
&+ \int_0^{R_c} dr_1 r_1^{2+l} f_\mu^-(r_1) f_\nu^-(r_1) \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2^{1-l} f_\lambda(r_2) f_\sigma(r_2) \\
&+ \int_{R_c}^\infty dr_1 r_1^{2+l} f_\mu^+(r_1) f_\nu^+(r_1) \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2^{1-l} f_\lambda(r_2) f_\sigma(r_2).
\end{aligned} \tag{3.48}$$

De la ecuación anterior, vuelve estar involucrada una segunda división en las integrales que consideramos, en este caso aplicamos nuevamente la restricción espacial a los dos términos que se encuentran en medio de la ecuación anterior obteniendo

$$\begin{aligned}
Rad(\mu\nu|\lambda\sigma) &= \int_0^{R_c} dr_1 r_1^{1-l} f_\mu^-(r_1) f_\nu^-(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^{2+l} f_\lambda^-(r_2) f_\sigma^-(r_2) \\
&+ \int_{R_c}^\infty dr_1 r_1^{1-l} f_\mu^+(r_1) f_\nu^+(r_1) \left[\int_0^{R_c} dr_2 r_2^{2+l} f_\lambda^-(r_2) f_\sigma^-(r_2) + \int_{R_c}^{r_1} dr_2 r_2^{2+l} f_\lambda^+(r_2) f_\sigma^+(r_2) \right] \\
&+ \int_0^{R_c} dr_1 r_1^{2+l} f_\mu^-(r_1) f_\nu^-(r_1) \left[\int_{r_1}^{R_c} dr_2 r_2^{1-l} f_\lambda^-(r_2) f_\sigma^-(r_2) + \int_{R_c}^\infty dr_2 r_2^{1-l} f_\lambda^+(r_2) f_\sigma^+(r_2) \right] \\
&+ \int_{R_c}^\infty dr_1 r_1^{2+l} f_\mu^+(r_1) f_\nu^+(r_1) \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2^{1-l} f_\lambda^+(r_2) f_\sigma^+(r_2),
\end{aligned} \tag{3.49}$$

distribuyendo la multiplicación en los términos que contienen corchetes cuadrados, llegamos finalmente a la expresión

$$\begin{aligned}
Rad(\mu\nu|\lambda\sigma) = & \int_0^{R_c} dr_1 r_1^{1-l} f_\mu^-(r_1) f_\nu^-(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^{2+l} f_\lambda^-(r_2) f_\sigma^-(r_2) \\
& + \int_{R_c}^\infty dr_1 r_1^{1-l} f_\mu^+(r_1) f_\nu^+(r_1) \int_0^{R_c} dr_2 r_2^{2+l} f_\lambda^-(r_2) f_\sigma^-(r_2) \\
& + \int_{R_c}^\infty dr_1 r_1^{1-l} f_\mu^+(r_1) f_\nu^+(r_1) \int_{R_c}^{r_1} dr_2 r_2^{2+l} f_\lambda^+(r_2) f_\sigma^+(r_2) \\
& + \int_0^{R_c} dr_1 r_1^{2+l} f_\mu^-(r_1) f_\nu^-(r_1) \int_{r_1}^{R_c} dr_2 r_2^{1-l} f_\lambda^-(r_2) f_\sigma^-(r_2) \\
& + \int_0^{R_c} dr_1 r_1^{2+l} f_\mu^-(r_1) f_\nu^-(r_1) \int_{R_c}^\infty dr_2 r_2^{1-l} f_\lambda^+(r_2) f_\sigma^+(r_2) \\
& + \int_{R_c}^\infty dr_1 r_1^{2+l} f_\mu^+(r_1) f_\nu^+(r_1) \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2^{1-l} f_\lambda^+(r_2) f_\sigma^+(r_2).
\end{aligned} \tag{3.50}$$

Es necesario mencionar que sólo las integrales en el intervalo de integración de $0 < r < R_c$ en la expresión anterior se tomaron en cuenta, puesto que, en el intervalo de $R_c < r < \infty$ las integrales tienen una contribución muy pequeña prácticamente nula y además eleva el costo computacional de manera significativa. También las integrales que fueron tomadas en cuenta están de acuerdo al trabajo de Gorecki y Byers Brown [56], por lo tanto, solamente las integrales bielectrónicas que quedan son

$$\begin{aligned}
Rad(\mu\nu|\lambda\sigma) = & \int_0^{R_c} dr_1 r_1^{1-l} f_\mu^-(r_1) f_\nu^-(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^{2+l} f_\lambda^-(r_2) f_\sigma^-(r_2) \\
& + \int_0^{R_c} dr_1 r_1^{2+l} f_\mu^-(r_1) f_\nu^-(r_1) \int_{r_1}^{R_c} dr_2 r_2^{1-l} f_\lambda^-(r_2) f_\sigma^-(r_2).
\end{aligned} \tag{3.51}$$

3.3. Detalles computacionales

Las ecuaciones que obtuvimos para el método de Hartree-Fock han sido implementadas en el código MEXICA-C [39, 51, 57], para poder calcular las integrales involucradas dentro de la metodología recurrimos al uso de las funciones Gamma completa e incompleta. [58, 59]

De las ecuaciones anteriores obtenidas en el método de Hartree-Fock para átomos confinados por un potencial finito, se puede ver que se necesitan evaluar las integrales en dos regiones del espacio:

1. Para la integral en el rango de $0 < r < R_c$ es

$$I1(a, b, R_c) = \int_0^{R_c} dr r^a e^{-br}, \quad (3.52)$$

donde $I1$ es sólo una etiqueta para este rango de integración con el fin de facilitar la programación y ubicar rápidamente la integral, a en esta integral es $n - 1$ y b al parámetro variacional ζ .

2. Para la integral en el rango de $R_c \leq r < \infty$ es

$$I2(a, b, R_c) = \int_{R_c}^{\infty} dr r^{-a} e^{-br}, \quad (3.53)$$

donde $I2$ es la etiqueta para este rango de integración, a en esta integral es ahora $-l - 1$ y b al parámetro variacional α .

Las integrales anteriores están relacionadas con la función Gamma, es decir, cuando la integral es sobre el rango de, $0 < r < \infty$, tiene como expresión

$$\Gamma(s) = \int_0^{\infty} dt t^{s-1} e^{-t}, \quad (3.54)$$

y en caso en el cual el rango inferior es distinto de cero, $x < r < \infty$, la cual está relacionada con la función Gamma incompleta como

$$\Gamma(s, x) = \int_x^{\infty} dt t^{s-1} e^{-t}. \quad (3.55)$$

La primera integral de la ecuación 3.52, es la misma que se ha encontrado para el caso de átomos confinados por un potencial infinito,[39] que tiene como resultado

$$I1(a, b, R_c) = \frac{a!}{b^{a+1}} \left(1 - e^{-bR_c} \sum_{n=0}^a \frac{b^n R_c^n}{n!} \right), \quad (3.56)$$

o bien relacionado a la función Gamma es de la forma

$$I1(a, b, R_c) = \frac{1}{b^{a+1}} (\Gamma(1 + a) - \Gamma(1 + a, bR_c)). \quad (3.57)$$

La segunda integral de la ecuación 3.53, es obtenida desde el desarrollo de la función Gamma incompleta dando como resultado la expresión

$$I2(a, b, R_c) = e^{-bR_c} \sum_{i=1}^{a-1} \frac{(-1)^{i-1} b^{i-1} (a-1-i)!}{R_c^{a-i} (a-1)!} + \frac{(-1)^{a-1} b^{a-1}}{(a-1)!} \Gamma(0, bR_c), \quad (3.58)$$

el último término de esta integral se evalúa numéricamente con una cuadratura de Gauss de 7 puntos.

Otra de las integrales que es requerida en este proyecto, es la integración mediante una interpolación polinómica de Lagrange. Esta interpolación de acuerdo a la teoría dice, que es simplemente una reformulación del polinomio de Newton que evita los cálculos de las diferencias divididas. De forma general se le denomina polinomio de interpolación de f en los nodos x_0, x_1, \dots, x_n de la siguiente forma

$$P_n(x) = \sum_{i=0}^n f(x_i) L_i(x), \quad (3.59)$$

donde, para cada $i \in 0, 1, \dots, n$,

$$L_i(x) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j}. \quad (3.60)$$

El producto está construido de tal forma que esta sea una delta de Kronecker de la forma

$$L_j(x_i) = \delta_{ji} = \begin{cases} 1, & \text{si } i = j, \\ 0, & \text{si } i \neq j, \end{cases} \quad (3.61)$$

esto para $i = 0, 1, \dots, n$, dentro de cada $j = 0, 1, \dots, n$.

Para la integración numérica, el procedimiento está basado en calcular el polinomio de interpolación de una función $f(x)$ en algunos puntos del intervalo $[a, b]$ y aproximar el valor de la integral del polinomio de interpolación, es decir,

$$\int_a^b f(x) dx \simeq \int_a^b P_n(x) dx, \quad x \in [a, b], \quad (3.62)$$

donde $P_n(x)$ proviene de la ecuación 3.59, por lo tanto, tenemos que esta integral es de la forma

$$\int_a^b P_n(x)dx = \sum_{i=0}^n c_i f(x_i), \quad (3.63)$$

donde

$$c_i = \int_a^b L_i(x)dx,$$

para toda $i = 0, 1, \dots, n$. Los coeficientes c_i no dependen de f y, por lo tanto, una vez calculados proporcionan una fórmula que se puede aplicar a cualquier función $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$, que en nuestro caso las funciones que evaluamos están en los reales.

3.3.1. Optimización de los parámetros variacionales ζ y γ

Parámetro variacional ζ

Desde la ecuación 2.22, para problemas radiales se propone

$$\phi_\mu(\vec{r}) = Y_{l_\mu, m_\mu}(\Omega) f_\mu(r),$$

donde $Y_{l_\mu, m_\mu}(\Omega)$ corresponde a la parte angular (armónicos esféricos), $f_\mu(r)$ es una función de prueba.

Dentro de nuestra investigación la función de prueba $f_\mu(r)$ tiene la forma de las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.6, las cuales son propuestas como un orbital tipo Slater (Slater Type Orbital: STO). Estas funciones de prueba tienen involucrado dos parámetros variacionales que tienen que ser optimizados ζ y α .

$$f_\mu(r) = N_\mu r^{n_\mu - 1} e^{-\zeta_\mu r}, \quad (3.64)$$

donde N_μ es la constante de normalización, n_μ es el número cuántico principal y ζ_μ es un parámetro variacional que tiene que ser optimizado.

Optimización del conjunto de funciones de base

Paso 1.

La elección de la base es mediante la construcción de bases temperadas de acuerdo al trabajo de R. C. Raffinetti [60], se tienen que asignar valores al parámetro variacional ζ_μ de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\zeta_\mu^{n_\mu l_\mu} = (\alpha_{n_\mu l_\mu})(\beta_{n_\mu l_\mu})^k, \alpha_{n_\mu l_\mu} > 0, \beta_{n_\mu l_\mu} > 1, k = 1, 2, \dots, M \quad (3.65)$$

donde $n_\mu l_\mu$ corresponde al número cuántico principal y momento angular relacionado al tipo de función base, y k corresponde al número de funciones base del mismo tipo. Para $\alpha_{n_\mu l_\mu}$ y $\beta_{n_\mu l_\mu}$ son constantes con un rango de $0 < \alpha_{n_\mu l_\mu} \leq 3.5$ y $1 < \beta_{n_\mu l_\mu} \leq 3.2$. Cada uno de estos rangos es dividido en 5000 partes. El cálculo de los valores que corresponden a cada elemento esta dada por la siguiente expresión

$$\alpha_{n_\mu l_\mu}[i] = i \left(\frac{3.5}{5000} \right), \quad (3.66)$$

$$\beta_{n_\mu l_\mu}[j] = 1 + j \left(\frac{2.2}{5000} \right), \quad (3.67)$$

donde i y j son valores enteros entre 1 y 5000. Para calcular el valor del exponente ζ se emplea la ecuación 3.65 como un arreglo de elementos, es decir,

$$\zeta_\mu^{n_\mu l_\mu}[w] = (\alpha_{n_\mu l_\mu}[i]) (\beta_{n_\mu l_\mu}[j])^k \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (3.68)$$

donde w contiene valores enteros con un rango de 1 a 6000. Para asignar valores a w se hace a través de un método estocástico de 6000 iteraciones, en cada iteración se elige de manera aleatoria números enteros del 1 al 5000, los cuales corresponden a los valores i y j , es necesario mencionar que i y j en la iteración pueden a veces coincidir y en este caso es desechado. Para cada elección de $\alpha_{n_\mu l_\mu}[i]$ y $\beta_{n_\mu l_\mu}[j]$ durante la iteración, se procede a la construcción del conjunto de funciones de base y posteriormente se aplica un método de campo auto-consistente (Self Consistent Field, SCF) para obtener la energía total. En el proceso de 6000 iteraciones se elige al conjunto de funciones base con la energía total más baja y que cumpla con la mejor condición de cúspide de Kato que se aproxime a 1, es decir, $0.9 < Kato < 1.1$ [61].

Paso 2.

Una vez aplicado el procedimiento de elección del conjunto de funciones base del paso 1, al conjunto de funciones base elegido se le aplica un método adicional de Cauchy o del gradiente, que consiste en este caso en mover por separado cada uno de los parámetros variacionales ζ_μ asociados al conjunto de funciones base, en cada movimiento del parámetro variacional se aplica un SCF para obtener la energía total para realizar las siguientes dos elecciones:

1. Si la energía total del parámetro variacional propuesto es baja con respecto a la energía total del parámetro variacional de partida, se toma el nuevo valor central.
2. Si es mayor la energía total del parámetro variacional propuesto con respecto a la energía total del parámetro variacional de partida, se rechaza el valor y se conserva el de partida.

Una vez que se movieron todos los parámetros variacionales del conjunto de funciones base (nuevo conjunto de funciones base), se aplica un SCF para obtener la energía total la cual será comparada volviendo a aplicar el paso 2 pero ahora con el nuevo conjunto de funciones base. Este método converge hasta que la energía total sea menor a la energía total del último movimiento de los parámetros variacionales.

Parámetro variacional γ

Para la optimización del parámetro variacional lineal γ , el cual está relacionado a la función de base BSII de la ecuación 3.5. De acuerdo al trabajo de Marín y Cruz [52] el valor del parámetro variacional debe de estar en un rango de $0 < \gamma < 1$, por este motivo recurrimos a utilizar un método de bisección, el cual consiste en:

1. Tomar dos valores que aproximen al rango inferior y al rango superior, los valores que tomamos son: rango inferior $\gamma : 1.0 \times 10^{-9}$ y rango superior $\gamma : 9.5 \times 10^{-1}$.
2. Se calcula la energía total, es decir, para cada valor de γ le corresponde un conjunto de funciones de base optimizado.
3. Los dos puntos anteriores permiten determinar γ aplicando una bisección con una tolerancia de 1.0×10^{-3} siempre se elige el valor de γ de menor energía.

3.4. Resultados

Los resultados que se mostrarán a continuación están relacionados con los átomos de hidrógeno y helio para comparar con lo ya publicado. Además se discuten átomos poli-eletrónicos, hasta este momento no tenemos referencia de algo similar.

3.4.1. Átomo de hidrógeno

Para este caso vamos a reportar los valores de energía total y potencial finito en unidades Rydbergs, *Ryd*, debido a que, los resultados publicados previamente han sido reportados en estas unidades además, para los radios de confinamiento, R_c , se reportaron en unidades atómicas, *u.a.*. El átomo fue confinado por tres diferentes barreras de potencial finito $U_0 = 0 \text{ Ryd}$, 4 Ryd y 10 Ryd . Se usaron dos funciones base de tipo $1s$ y la principal diferencia entre ellos radica en el exponente. Ambos exponentes fueron optimizados para BSI, BSII y BSIII. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.1 y fueron comparados con los obtenidos por Ley-Koo y Rubinstein[50]. En la tabla 3.1, el uso de BSIII asemeja la propuesta de Zorrilla *et al.* [13], es claro que los valores de energía se incrementan cuando el radio de confinamiento se reduce y son mayores a los valores exactos de $U_0 \text{ Ryd}$ son mayores en energía. Cuando se impone el comportamiento asintótico correcto BSI, en las tres barreras de confinamiento no se puede reproducir los valores exactos, en muchos casos hay una diferencia en la primera y segunda cifra significativa, excepto un valor con radio de confinamiento 5.77827 u.a. y $U_0 = 0 \text{ Ryd}$. Para la BSII con $U_0 = 0 \text{ Ryd}$ reproducimos los valores exactos con excepción del radio de confinamiento 0.72288 u.a. quedando en la cuarta cifra significativa de diferencia. En los casos de $U_0 = 4 \text{ Ryd}$ y $U_0 = 10 \text{ Ryd}$ con la misma base, hay diferencia en la cuarta cifra significativa para algunos valores de radio de confinamiento, puede apreciarse que cuando se incrementa el valor del potencial de 4 a 10 Ryd se presentan más casos con dicha diferencia. Solamente considerar el comportamiento asintótico correcto no es suficiente en este átomo, para tener buenos valores de la energía es necesario incluir la función de acoplamiento en el conjunto de función base, dado que juega un papel importante para mejores resultados en energía.

En la tabla 3.2 se muestran los resultados del confinamiento del átomo de hidrógeno con un valor de potencial finito $U_0 = 0.0$ Ryd, en este caso se propuso que BSI contuviera 8 funciones primitivas de tipo 4 (1s) 4(2s) en lugar de 2 (1s) como en la tabla 3.1. Los resultados que obtuvimos al hacer este incremento en la base fueron sorprendentes, debido a que, alcanzamos los valores exactos reportados por Ley-Koo [50] con excepción de un valor en el radio de confinamiento 0.96240 u.a. quedando en la cuarta cifra significativa de diferencia. El costo computacional no fue alto, dado que, solamente optimizamos el conjunto de funciones base, evitando optimizar muchas veces la base BSII para cada valor de γ . Es cierto que el incremento en la base BSI fue significativa con respecto a la base BSII, pero en este caso excluyo muchos valores del parámetro variacional lineal γ que tienen problemas numéricos para el cálculo de la energía total, lo cual muestra que no es recomendable hacer uso de γ .

Tabla 3.1: Energía total, para diferentes valores de U_0 en unidades Rydbergs para el átomo de hidrógeno usando tres diferentes conjuntos de bases.

$R_c[u.a.]$	$U_0 = 0$				$U_0 = 4$				$U_0 = 10$			
	BSI	BSII	BSIII	Exacto [50]	R_c	BSI	BSII	Exacto [50]	R_c	BSI	BSII	Exacto [50]
0.72288	0.0001	0.0001	11.9110	0.0000	0.47007	4.0002	4.0001	4.0000	0.35670	10.0003	10.0001	10.0000
0.83155	-0.0617	-0.0625	8.1728	-0.0625	0.50746	3.9253	3.9212	3.9212	0.42945	9.2140	9.1829	9.1827
0.85089	-0.0807	-0.0816	7.6638	-0.0816	0.52480	3.8509	3.8447	3.8447	0.50502	7.7811	7.7163	7.7160
0.96240	-0.2048	-0.2066	5.3470	-0.2066	0.59179	3.4445	3.4294	3.4294	0.73848	4.1932	4.0004	4.0000
1.00000	-0.2479	-0.2500	4.7498	-0.2500	0.68261	2.8041	2.7778	2.7778	1.03994	1.8352	1.5626	1.5625
1.25921	-0.5069	-0.5102	2.0989	-0.5102	0.79465	2.0806	2.0409	2.0408	1.55982	0.1890	-0.0494	-0.0494
1.43831	-0.6364	-0.6400	1.1213	-0.6400	1.00791	1.0705	1.0000	1.0000	2.24485	-0.5468	-0.6944	-0.6944
2.04918	-0.8694	-0.8734	-0.3103	-0.8734	1.54709	-0.1568	-0.2500	-0.2500	3.01893	-0.8306	-0.9070	-0.9070
2.51847	-0.9394	-0.9426	-0.6793	-0.9426	1.99133	-0.5615	-0.6400	-0.6400	3.59604	-0.9168	-0.9612	-0.9612
3.15412	-0.9785	-0.9803	-0.8797	-0.9803	2.45688	-0.7685	-0.8264	-0.8264	4.36843	-0.9682	-0.9881	-0.9881
3.45203	-0.9868	-0.9881	-0.9233	-0.9881	3.00290	-0.8874	-0.9245	-0.9246	5.06334	-0.9871	-0.9960	-0.9960
4.08889	-0.9954	-0.9960	-0.9707	-0.9960	3.44041	-0.9364	-0.9612	-0.9612	5.49360	-0.9928	-0.9980	-0.9980
4.87924	-0.9988	-0.9990	-0.9913	-0.9990	4.02695	-0.9706	-0.9842	-0.9842				
5.77827	-0.9998	-0.9998	-0.9979	-0.9998	4.46820	-0.9838	-0.9920	-0.9920				
					4.90402	-0.9911	-0.9960	-0.9960				
					5.75669	-0.9974	-0.9990	-0.9990				

Tabla 3.2: Energía total en unidades Rydbergs para el átomo de hidrógeno confinado por un potencial finito $U_0 = 0.0$ Ryd usando BSI con 8 funciones primitivas tipo (4(1s) 4(2s))

$R_c[u.a.]$	BSI	Exacto [50]
0.72288	0.0000	0.0000
0.83155	-0.0625	-0.0625
0.85089	-0.0816	-0.0816
0.96240	-0.2065	-0.2066
1.00000	-0.2500	-0.2500
1.25921	-0.5102	-0.5102
2.51847	-0.9426	-0.9426
3.15412	-0.9803	-0.9803
4.87924	-0.9990	-0.9990
5.77827	-0.9998	-0.9998

3.4.2. Átomos polieletrónicos

Para los átomos polieletrónicos confinados por un potencial finito reportamos, energías totales, energías orbitales, potencial finito, U_0 , y radios de confinamiento, R_c , en unidades atómicas, *u.a.*.

Para el átomo de helio confinado por un potencial finito, usamos cuatro funciones base de tipo (1s2s2s3s), el tamaño del conjunto base es similar al conjunto de base propuesto por Bunge *et al.* [62]. En la tabla 3.3, reportamos la energía total (ET) encontrados por los tres conjuntos de funciones base. En esta tabla, también incluimos la diferencia de energía entre el átomo confinado y el átomo libre (no confinado). De la tabla vemos que el conjunto de base BSIII exhibe el mismo comportamiento que el átomo de hidrógeno, es decir, a medida que se reduce el radio de confinamiento la energía total se incrementa. Incluso si comparamos los valores de energía de BSIII con los valores obtenidos de $U_0 = 5.0$ u.a., podemos apre-

ciar que son valores significativamente mayores a los que se obtienen cuando se impone el comportamiento asintótico correcto con y sin la función de acoplamiento.

El único trabajo que encontramos en la literatura con el cual podemos comparar nuestros valores reportados en la tabla 3.3, fue realizado por Marín y Cruz en 1992 [52], ellos han usado el método variacional directo para abordar el problema de confinamiento de átomos por paredes penetrables, cabe mencionar que existe otro trabajo publicado en 2008 por Díaz-García y Cruz usando la metodología de Thomas–Fermi–Dirac–Weizsäcker [63]. Contrastando los resultados obtenidos con nuestros conjuntos de base BSI y BSII, con aquellos obtenidos por Marín y Cruz, encontramos que para $U_0 = 0.0$ u.a. nuestros valores con ambos conjuntos de base son más bajos en energía que los que reportan ellos. En este potencial reportamos también el ΔSCF , dado que, Gorecki y Byers Brown [56] reportan esta cantidad para algunos radios de confinamiento, estos resultados son reportados en la misma tabla en paréntesis. Usando estos números como referencia, es claro que la base BSII da resultados similares que los reportados por Gorecki y Byers Brown. Cuando aplicamos nuestra propuesta de las funciones de base BSI y BSII para el cálculo de energía total al potencial finito $U_0 = 5.0$ u.a.. Podemos ver que para los radios de confinamiento $R_c = 1.0, 1.5$ u.a. los valores de energía que reportamos con ambos conjuntos de base BSI y BSII son mayores a los predichos por Marín y Cruz. Considerado que con la base BSII se obtuvieron valores de energía mejores con respecto a la base BSI, en la base BSII usamos un conjunto de base más grande (BSII^a). Claramente en la tabla 3.3 los resultados no cambian cuando son usados 4 ó 7 funciones primitivas. Estos resultados son extraños, puesto que, para $R_c = 0.5$ u.a. y $R_c \geq 1.5$ u.a. nuestra aproximación predice valores de energía total más bajos que los obtenidos por Marín y Cruz.

^aEste conjunto de base usa 7 funciones primitivas: 1s1s1s2s2s3s4s

Tabla 3.3: Energía total, TE , y diferencias de energía, $\Delta\text{SCF}=E_{\text{confinado}}-E_{\text{libre}}$, para el átomo de helio confinado por dos barreras de potencial, $U_0 = 0.0$ y $U_0 = 5.0$ u.a., con diferentes radios de confinamiento R_c . Los cálculos fueron hechos con tres diferentes conjuntos de funciones base, BSI, BSII, BSIII. Todos los resultados se reportan en unidades atómicas.

R_c	$U_0 = 0$							$U_0 = 5.0$			
	BSI		BSII		BSIII		Ref [52]	BSI	BSII	BSII ^a	Ref [52]
	ET	ΔSCF	ET	ΔSCF	ET	ΔSCF	ET	ET			
0.5	-0.6405	2.2212	-0.6408	2.2209	22.7912	25.6529	-0.2412	4.2341	4.2233	4.2233	4.6722
1.0	-2.3469	0.5148	-2.3476	0.5141	1.0613	3.9230	-2.0522	-1.1722	-1.1871	-1.1871	-1.4621
1.5	-2.7288	0.1329	-2.7298	0.1319	-1.8623	0.9994	-2.5086	-2.3582	-2.3811	-2.3811	-2.4201
2.0	-2.8247	0.0370 (0.0362)	-2.8254	0.0363 (0.0362)	-2.5624	0.2993 (0.0362)	-2.6184	-2.6977	-2.7116	-2.7116	-2.6179
3.0	-2.8587	0.0030 (0.0029)	-2.8588	0.0029 (0.0029)	-2.8306	0.0311 (0.0029)	-2.7579	-2.8430	-2.8462	-2.8461	-2.7579
4.0	-2.8614	0.0003 (0.0002)	-2.8615	0.0002 (0.0002)	-2.8583	0.0034 (0.0002)	-2.8054	-2.8587	-2.8602	-2.8601	-2.8054
6.0	-2.8617	0.0000	-2.8617	0.0000	-2.8614	0.0003	-2.8341	-2.8616	-2.8617	-2.8617	-2.8341
∞	-2.8617	—	-2.8617	—	-2.8617	—	—	-2.8617	-2.8617	-2.8617	—

Al incrementar el número de funciones primitivas de BSI se alcanzan los valores obtenidos con la base BSII el cual tiene un parámetro adicional γ involucrado en la función auxiliar. En la tabla 3.4 los conjuntos de funciones de base BSI, BSIIIa contienen 10 funciones primitivas de tipo $5(1s) 5(2s)$, y para BSII y BSIIIb son las mismas que en la tabla 3.3. Los resultados con BSI obtenidos para $U = 0$ son prácticamente iguales que los obtenidos con BSII solamente con excepción de un radio de confinamiento de 1.0 u.a. quedando en la cuarta cifra significativa de diferencia. En este caso es impactante mencionar que al incrementar la base BSI ya no es necesario el uso de la función auxiliar de BSII. Para BSIIIa los valores de energía (no considerando el último radio de confinamiento ∞) son más profundos en la tercera y cuarta cifra significativa con respecto a la BSIIIb.

Tabla 3.4: Energías totales para el átomo de helio confinado por dos barreras de potencial, $U_0 = 0.0$ u.a. y $U_0 = \infty$, con diferentes radios de confinamiento R_c . Los cálculos fueron hechos con tres diferentes conjuntos de funciones base, BSI, BSII, BSIII. Todos los resultados se reportan en unidades atómicas.

R_c	$U_0 = 0$		$U = \infty$	
	BSI	BSII	BSIIIa	BSIIIb
0.5	-0.6408	-0.6408	22.7908	22.7912
1.0	-2.3475	-2.3476	1.0612	1.0613
1.5	-2.7298	-2.7298	-1.8642	-1.8623
2.0	-2.8254	-2.8254	-2.5626	-2.5624
3.0	-2.8588	-2.8588	-2.8310	-2.8306
4.0	-2.8615	-2.8615	-2.8586	-2.8583
6.0	-2.8617	-2.8617	-2.8617	-2.8614
∞	-2.8617	-2.8617	-2.8617	-2.8617

Para el átomo de berilio usamos una base tipo Bunge [62], la cual consta de siete funciones base de tipo (1s1s3s3s2s2s2s). En la tabla 3.5 reportamos las energías totales en unidades atómicas con dos diferentes barreras de potencial $U_0 = 0.0$ y $U_0 = 0.5$ u.a., para los cálculos usamos tres conjuntos de funciones base BSI, BSII y BSIII. Debido a que no hay trabajos con qué comparar los valores obtenidos, presentamos nuevos resultados para este átomo. De tabla 3.5, es evidente que la base BSIII predice valores de energía más grandes cuando el radio de confinamiento es menor a $R_c < 10.0$ u.a. con respecto a los obtenidos con las bases BSI y BSII. Es claro que para este átomo la función de acoplamiento en BSII ya no empieza a tener tanto impacto en los valores de energía con ambas barreras de potencial finito, se tienen diferencias entre la tercera y segunda cifra significativa respecto a BSI. Para discutir los siguientes resultados se tomó como referencia los valores obtenidos por la base BSII, puesto que, los valores obtenidos son mejores respecto a base BSI. Pero cuando incrementamos la

base en BSIa en 12 funciones primitivas tipo 3(1s)7(2s)2(2p) para $U = 0.0$ u.a. las energías son similares e incluso iguales a los obtenidos con la base BSII.

Tabla 3.5: Energía total para el átomo de berilio confinado por un potencial $U_0 = 0.0$ y $U_0 = 0.5$ u.a., para diferentes radios de confinamiento R_c . Los cálculos fueron realizados con los tres diferentes conjuntos de funciones de base BSI, BSII y BSIII. Todos los resultados se han reportado en unidades atómicas.

$R_c[u.a.]$	$U_0 = 0.0$				$U_0 = 0.5$		
	BSI	BSIa	BSII	BSIII	BSI	BSII	BSIII
1.40	-13.6016		-13.6016	-5.1970			
1.54	-13.6719		-13.6724	-7.5337			
1.55	-13.6799		-13.6799	-7.6716			
1.60	-13.7194		-13.7200	-8.3128			
2.00	-14.0434	-14.0439	-14.0440	-11.5078			
2.30					-13.9582	-13.9613	-12.6694
2.35					-13.9969	-13.9990	-12.8080
2.40					-14.0322	-14.0342	-12.9349
2.50	-14.2993	-14.2996	-14.2994	-13.1583	-14.0959	-14.0978	-13.1583
3.00	-14.4308	-14.4312	-14.4312	-13.8631	-14.3140	-14.3167	-13.8631
4.00	-14.5333	-14.5336	-14.5336	-14.3678	-14.4930	-14.4935	-14.3678
10.00	-14.5730	-14.5730	-14.5730	-14.5729	-14.5730	-14.5730	-14.5730

Debido a que el berilio es capa cerrada con la configuración electrónica $1s^2 2s^2$, reportamos las energías orbitales 1s y 2s con el conjunto de bases BSII y BSIII, los resultados son presentados en la figura 3.1. En esta figura, se observa el comportamiento de la energía orbital 1s y 2s cuando el radio de confinamiento se reduce para dos diferentes valores de potencial $U_0 = 0.0$ u.a. y $U_0 = \infty$. Durante mucho tiempo se ha considerado que para los átomos confinados por un potencial infinito la energía orbital se incrementa a medida que se reduce el radio de confinamiento. Como podemos ver en la figura, esto es cierto para

paredes impenetrables (que representamos con la base BSIII, $U_0 = \infty$) donde se cumple dicho comportamiento en las energías orbitales. ¿Qué pasa cuando imponemos una pared penetrable y reducimos el radio de confinamiento?, la respuesta es que para el orbital más alto ocupado 2s (cuadros sólidos), la energía orbital se incrementa de manera suave a diferencia de la base BSIII (cuadros huecos). Pero para el orbital 1s se predice un comportamiento muy diferente con la base BSII (círculos sólidos), la energía orbital empieza a bajar cuando el radio se reduce, incluso por debajo de la energía orbital del átomo libre. Debido a este comportamiento del orbital 1s con paredes penetrables, se graficó la función de distribución radial (RDF, por sus siglas en inglés) en la figura 3.2. De la figura, podemos ver que para el radio de confinamiento $R_c = 10.0$ u.a. (línea sólida gris), la RDF presenta dos máximos y un mínimo, es bien sabido que este mínimo separa la capa 1s (lado izquierdo) de la capa 2s (lado derecho). Si el radio de confinamiento se reduce a 1.55 u.a. (línea punteada), podemos apreciar en la figura que el máximo del lado derecho está cercana a la posición del mínimo, esto nos indica que la densidad electrónica ha penetrado de manera apreciable la barrera. Si reducimos un poco más el radio de confinamiento a 1.40 u.a. (línea sólida negra), vemos que el máximo del lado derecho desaparece, esto quiere decir que la capa 2s ya no está presente y como consecuencia se han deslocalizado los electrones de esta capa, es decir, que cuando la energía orbital 2s crece a valores cercanos a cero igual que la barrera finita de potencial $U_0 = 0.0$ u.a. (ver figura 3.1) los electrones de la capa 2s prefieren penetrar la barrera y la energía orbital 1s baja, puesto que, el núcleo de átomo solamente actúa sobre los dos electrones de la capa 1s. Los átomos de litio y potasio confinados por $U_0 = 0.0$ u.a. exhiben este mismo comportamiento en las energías orbitales y también cuando la capa del orbital más alto ocupado ha desaparecido.

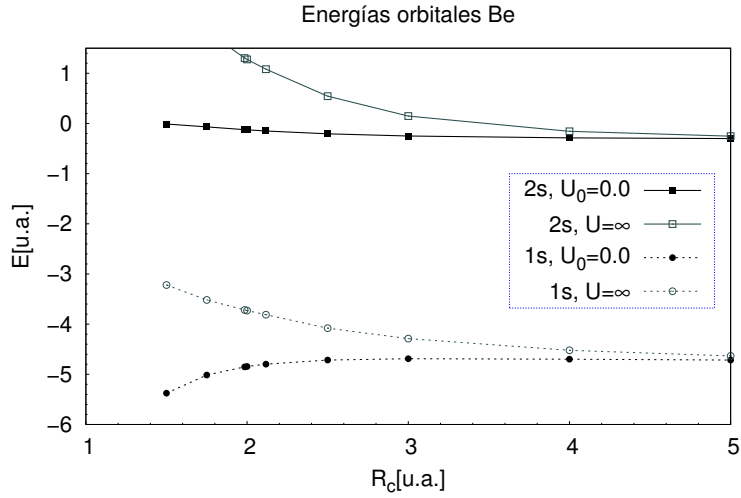


Figura 3.1: Energías orbitales 1s y 2s, para $U_0 = 0.0$ u.a. la línea negra punteada con círculos sólidos es el orbital 1s y la línea sólida negra con cuadros sólidos es el orbital 2s. Para $U_0 = \infty$ la línea gris punteada con círculos huecos es el orbital 1s y la línea sólida gris con cuadros huecos es el orbital 2s.

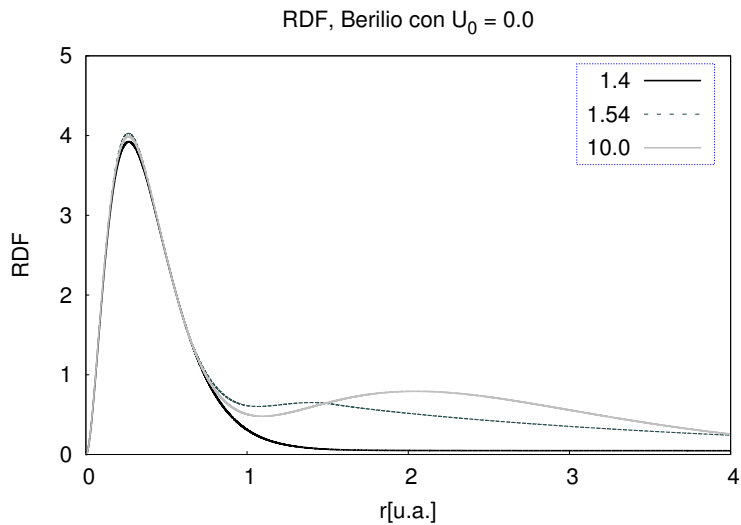


Figura 3.2: Función de distribución radial para el átomo de berilio confinado con un potencial $U_0 = 0.0$ u.a. para tres radios de confinamiento, $R_c = 1.40$ u.a. con línea negra sólida, $R_c = 1.54$ u.a. con línea punteada y $R_c = 10.0$ u.a. con línea gris sólida.

Nuestro método lo hemos aplicado a varios átomos de la tabla periódica, pero para efectos de esta tesis se omitieron a varios de ellos.

En resumen estudiamos a los átomos multielectrónicos confinados por un potencial finito, aportando un artículo a la comunidad científica llamado “Roothaan’s approach to solve the Hartree-Fock equations for atoms confined by soft walls: Basis set with correct asymptotic behavior”, publicado en la revista *The Journal of Chemical Physics* en el año 2015 (ver apéndice A). En este artículo reportamos el comportamiento de las energías totales y orbitales a diferentes radios de confinamiento mediante el uso de un conjunto nuevo de funciones de base, y los resultados fueron comparados con aquellos reportados hasta el momento en la literatura. Además durante el proceso del análisis de los resultados obtenidos para las energías orbitales de berilio cuando el radio de confinamiento se reduce, encontramos un comportamiento en las energías orbitales totalmente distinto en comparación cuando el átomo es confinado por un potencial infinito en donde las energías orbitales siempre incrementan a medida que el radio de confinamiento se reduce. Como consecuencia del comportamiento de las energías orbitales, se obtuvo una predicción donde no siempre los electrones del átomo se encuentran ligados a éste ya que puede existir un radio crítico que hará que el átomo pueda desligar sus electrones de la capa más externa teniendo una deslocalización de la densidad electrónica, en otros casos el sistema en su forma más estable tiende a localizar su densidad electrónica.

Es importante mencionar que estuve involucrado en la implementación del método de KS para el estudio de átomos confinados por un potencial finito, principalmente para generar un módulo que permitiera codificar diversos funcionales de intercambio y correlación. Esto generó la publicación “Solution of the Kohn–Sham equations for many-electron atoms confined by penetrable walls” en la revista *Theoretical Chemistry Accounts* en el año 2016 (ver apéndice A). [64]

Capítulo 4

Átomos confinados por un continuo dieléctrico

4.1. Motivación

La pregunta con la cual versa el trabajo de tesis fue ¿Qué asegura que el conjunto de funciones base del sistema libre describa de manera correcta sistemas que se encuentran restringidos en el espacio por un solvente continuo?. En este capítulo se dará la respuesta a dicha pregunta.

Los modelos de solvatación continua que emplean la mecánica cuántica han resuelto problemas de sistemas solvatados usando conjuntos de funciones de base diseñadas para sistemas libres, dichas bases no tienen involucrada una limitación espacial, que contenga información sobre el confinamiento del sistema, como lo vimos en el capítulo anterior. Entonces ¿Por qué utilizar la base diseñada para sistemas libres si el sistema se encuentra inmerso en un medio continuo?

El tema de esta tesis es **efecto del solvente visto como un problema de sistemas confinados**. Para abordar este capítulo, se propuso el uso del método de Hartree-Fock en el contexto de Roothaan para diseñar un modelo de solvente continuo con el comportamiento

asintótico correcto sobre el conjunto de funciones de base, es decir, el sistema está siendo limitado en un espacio para el cual llamaremos confinamiento por un continuo dieléctrico. En esto último coincidimos solamente con la idea de **que el sistema está limitado en el espacio** de acuerdo a los trabajos reportados por Coulson y Jortner[11], McCreery et al. [12], y Zorrilla et al. [13] [14].

4.2. Método de Hartree-Fock para átomos multielectrónicos confinados por un continuo dieléctrico isotrópico homogéneo

En el capítulo 3 se aplicó el método de Hartree-Fock para átomos multielectrónicos confinados por un potencial finito proponiendo un nuevo conjunto de funciones de base que dan solución a dicho problema [51]. Para el caso de átomos multielectrónicos confinados por un medio continuo isotrópico homogéneo, se tratará al confinamiento por un dieléctrico uniforme. Solamente para recalcar que la expresión completa del potencial externo para un modelo de solvente completo debe de tener involucrada la polarización del medio continuo de la forma

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} + p(r) & r < R_c. \\ -\frac{Z}{r\varepsilon} + p(r) & r \geq R_c. \end{cases} \quad (4.1)$$

donde $p(r)$ representa la polarización del medio.

Las ecuaciones de Hartree-Fock para este nuevo problema se conservan con excepción del potencial externo $v(r)$, el cual ahora tiene la forma

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < R_c. \\ -\frac{Z}{r\varepsilon} & r \geq R_c. \end{cases} \quad (4.2)$$

donde ε es la constante dieléctrica.

Para resolver este problema se consideró la propuesta del nuevo conjunto de funciones base para representar los orbitales de Hartree-Fock (ecuación 3.4),[51] el cual está de acuerdo

a un estudio reciente donde el átomo de hidrógeno es confinado por un dieléctrico continuo. [65]

Al igual que en el caso del potencial constante, se usarán las bases BSI (3.4) y BSIII (3.5), recordando que la base BSIII asemeja la propuesta de Zorrilla y colaboradores [13]. En este caso la base BSIV se ha propuesto como un orbital tipo Slater diseñado para sistemas libres y tiene la forma

$$f_{\mu}(r) = N_{\mu} r^{n_{\mu}-1} e^{-\zeta_{\mu} r}. \quad (4.3)$$

Para los tres conjuntos de funciones de base, los exponentes fueron optimizados de acuerdo a la metodología (método de Raffinetti y método de gradiente) que se ha implementado, esto para cada átomo en cada radio de confinamiento.

4.3. Dieléctrico

En esta sección se considera solamente al dieléctrico continuo sin el término de polarización. Esta propuesta da una idea del impacto que tiene el usar el conjunto de funciones de base con el comportamiento asintótico correcto en comparación con las bases diseñadas para sistemas libres y las bases para sistemas confinados por un potencial infinito (en dirección a la propuesta de Zorrilla et al.).

Al considerar que solamente el dieléctrico (isotrópico homogéneo) está confinando al átomo multielectrónico, la ecuación 4.2 toma la forma

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < r_0, \\ -\frac{Z}{r\varepsilon} & r \geq r_0, \end{cases} \quad (4.4)$$

donde ε es el valor de constante dieléctrica y Z es el número atómico.

Para obtener la matriz del potencial externo tenemos que evaluar la siguiente integral

$$V_{\mu\nu} = \delta_{l_{\mu}l_{\nu}} \delta_{m_{\mu}m_{\nu}} \int_0^{\infty} dr r^2 f_{\mu} v(r) f_{\nu} \quad (4.5)$$

donde $v(r)$ es la ecuación anterior y f ahora está relacionada a las bases BSI y BSIV.

Por lo tanto las expresiones para la matriz de potencial externo tiene la forma

$$\text{BSI} \longrightarrow V_{\mu\nu} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} (-Z) \left(N_\mu^- N_\nu^- \int_0^{R_c} dr r^{n_\mu + n_\nu - 1} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} + \varepsilon^{-1} N_\mu^+ N_\nu^+ \int_{R_c}^\infty dr r^{-(l_\mu + l_\nu + 1)} e^{-r(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \right) \quad (4.6)$$

$$\text{BSIV} \longrightarrow V_{\mu\nu} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} (-Z) N_\mu N_\nu \left(\int_0^{R_c} dr r^{n_\mu + n_\nu - 1} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} + \varepsilon^{-1} \int_{R_c}^\infty dr r^{n_\mu + n_\nu - 1} e^{-r(\zeta_\mu + \zeta_\nu)} \right) \quad (4.7)$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock con excepción de este término se siguen resolviendo de la misma forma.

En el capítulo anterior estudiamos átomos multielectrónicos confinados por un potencial finito. Es cierto que el dieléctrico y potencial finito son dos problemas totalmente diferentes, pero cuando sustituimos en la ecuación 4.4 la constante dieléctrica del agua $\varepsilon = 80.0$ obtenemos un comportamiento en el potencial externo como si el sistema estuviera confinado por un potencial finito $U_0 = 0.0$ u.a., como se muestra en la figura 4.1. Esto dio pauta para tomar nuestro nuevo conjunto de funciones de base para el resto del trabajo, debido a que, el comportamiento del potencial externo para un dieléctrico es muy similar al del potencial finito cuando la ε tiene valores grandes como la constante dieléctrica del agua.

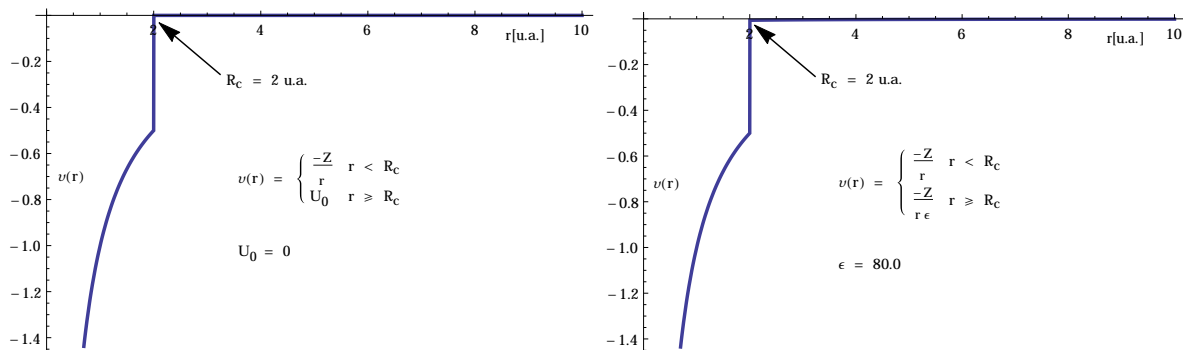


Figura 4.1: Gráfica del potencial externo, la figura del lado izquierdo representa un potencial finito $U_0 = 0$ u.a. y la figura del lado derecho un dieléctrico $\frac{-Z}{r\varepsilon}$ con $\varepsilon = 80.0$. El radio de confinamiento es de 2 u.a. en ambas figuras.

Se estudiaron algunos átomos multielectrónicos como hidrógeno, helio, litio, catión sodio y anión fluor, estos sistemas se encuentran confinados por un dieléctrico con constante dieléctrica $\varepsilon = 80.0$, esto con la finalidad de comparar los distintos tipos de conjunto de funciones de base ya mencionados anteriormente.

4.3.1. Átomo de hidrógeno, helio y litio

Comenzamos con el estudio del átomo de hidrógeno confinado por un dieléctrico. Recientemente, Martínez-Sánchez et al. [65], reportaron la solución exacta para el átomo de hidrógeno confinado por un dieléctrico, obteniendo valores de energía a distintos radios de confinamiento y con diferentes valores de ε para este sistema[65]. En especial el valor en el que estamos interesados es cuando la $\varepsilon = 80.0$. Para nuestros cálculos utilizamos nuestra propuesta de funciones de base para átomos confinados por un potencial finito[51], debido a que, el potencial externo en la ecuación 4.4 cuando $r \geq R_c$ con $\varepsilon = 80.0$ presenta un comportamiento similar al del potencial finito en la ecuación 3.1 con $U_0 = 0.0$, como lo mencioné antes.

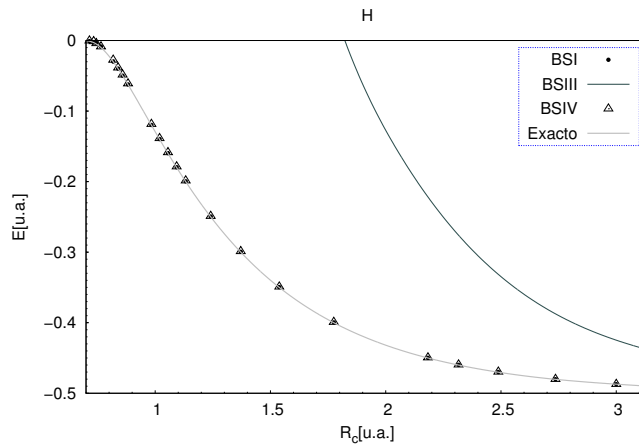


Figura 4.2: Energías totales del átomo de hidrógeno confinado por un dieléctrico, punto sólido representa a la base BSI, triángulo hueco a la base BSIV, línea sólida negra a la base BSIII y la línea sólida gris a los valores exactos

Para los cálculos de energías totales del átomo de hidrógeno confinado por un dieléctrico usamos un conjunto de funciones de base de 5 primitivas tipo $5(1s)$ para cada radio de

confinamiento, la base fue optimizada para cada uno de ellos. Los cálculos se llevaron a cabo con los tres tipos de funciones de base (BSI, BSIII y BSIV) y los valores exactos reportados por Martínez-Sánchez et al.[65] para este sistema han sido usados como referencia. Los resultados de las energías totales se muestran en la figura 4.2. En la figura observamos que a medida que el radio de confinamiento se reduce, la energía total se incrementa en todos los casos, con una excepción en la base BSIII la cual sobreestima de manera significativa los valores de energía exactos. Esto quiere decir que la propuesta de Zorrilla et al. no representa de forma adecuada al modelo de solvatación. La base BSI y BSIV tienen una mejor correspondencia con los valores exactos, pero la base BSI predice energías totales iguales a los valores exactos y, además un poco más bajas en comparación con la base BSIV cuando el radio de confinamiento es menor a 1.5 *u.a.* como se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Energías orbitales para átomo de hidrógeno para cada radio de confinamiento R_c en unidades atómicas, obtenidas con la base BSI y BSIV

$R_c[u.a.]$	BSI	BSIV
0.714719	-0.0009	-0.0003
0.744612	-0.0034	-0.0041
0.817894	-0.0299	-0.0276
0.858763	-0.0499	-0.0486
0.983655	-0.1197	-0.1186
1.055414	-0.1596	-0.1587
1.132347	-0.1996	-0.1987
1.371225	-0.2995	-0.2989
1.538288	-0.3495	-0.3491

Para el caso del átomo de Helio confinado por un dieléctrico a distintos radios de confinamiento, las energías totales fueron calculadas usando un conjunto de funciones base de 10 primitivas tipo (5)1s (5)2s, la base fue optimizada para cada radio de confinamiento. Los resultados de las energías totales usando los tres tipos de bases se encuentran graficados en la figura 4.3. En la figura mostramos que cuando el radio de confinamiento es menor a 3.0 *u.a.*

la energía del sistema se incrementa, en este caso la base BSI presenta valores más bajos de energía con respecto a las bases BSIII y BSIV. La base BSIV que fue diseñada para sistemas libres, presenta un comportamiento en la energía total acorde a la BSI, pero aun así observamos que la base BSIV subestima la energía del sistema, esto es debido a que la base BSIV no decae más rápido después del radio de confinamiento como lo hace la base BSI, por esta razón la base BSI predice valores más bajos de energía. Además observamos en la figura que la base BSIII la cual asemeja la propuesta de Zorrilla et al. siempre predice energías totales significativamente mayores, es debido a que la barrera de potencial es infinita y no se permite penetrar al potencial, es decir, se cancela el conjunto de funciones de base en el radio de confinamiento, por lo tanto, al hacer este tipo de restricción en la base, como consecuencia será perder información importante sobre las propiedades del sistema solvatado.

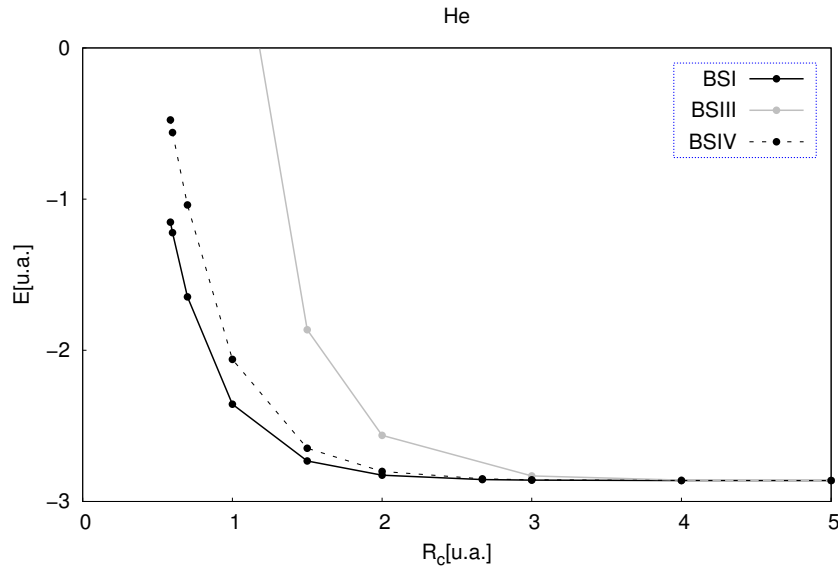


Figura 4.3: Energía total para helio con respecto al radio de confinamiento R_c [u.a.], todo en unidades atómicas. Línea sólida negra representa la base BSI, línea punteada a la base BSIV y la línea gris sólida a la base BSIII. Los círculos representan cada radio de confinamiento.

En la gráfica anterior mostramos el comportamiento de las energías totales para el átomo de helio a diferentes radios de confinamiento con las distintas bases. Como se mencionó ante-

riormente los resultados de la base BSIII presentan energías significativamente mayores a las bases BSI y BSIV, y por lo tanto esta base no representa a nuestro sistema de confinamiento de forma adecuada, por lo tanto, en los siguientes resultados no tomaremos en cuenta a la BSIII.

Para calcular la diferencia de energía total entre la BSI y BSIV en cada radio de confinamiento empleamos la ecuación

$$\Delta E = E_{BSIV} - E_{BSI}, \quad (4.8)$$

donde E_{BSIV} es la energía obtenida con la base BSIV y E_{BSI} es la energía obtenida con la base BSI.

Para el átomo de helio, en la tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos de la diferencia de energía usando la ecuación 4.8 en unidades atómicas, $u.a.$, y en unidades de kilocaloría por mol, $kcal/mol$, esto para cada radio de confinamiento, $R_c[u.a.]$. En la tabla mostramos que cuando el radio de confinamiento se reduce, la diferencia de energía entre ambas bases aumenta, tomando en consideración que la base BSI tiene la menor energía. Es claro que para $R_c < 3.0$, existe una diferencia apreciable entre los resultados obtenidos por la base BSIV y la base de referencia BSI. Para este átomo el radio de Van der Waals es igual a 2.8 \AA , esto significa que usar una base sin la información del confinamiento generará resultados erróneos.

Tabla 4.2: Diferencia de energías totales del átomo de helio confinado ΔE en unidades Hartree y en $kcal/mol$, para cada radio de confinamiento R_c en unidades atómicas.

$R_c[u.a.]$	$\Delta E[u.a.]$	$\Delta E[kcal/mol]$
0.59	0.677	424.5
0.60	0.663	415.8
0.70	0.608	381.4
1.00	0.297	186.2
1.50	0.084	53.0
2.00	0.025	15.6
2.67	0.005	3.1
3.00	0.002	1.4
4.00	0.000	0.1
5.00	0.000	0.0
6.00	0.000	0.0

En el estudio del átomo de litio confinado por un dieléctrico, las energías totales y orbitales se calcularon con un conjunto de funciones base de 10 primitivas tipo (3)1s (6)2s (1)2p, la base fue optimizada para cada radio de confinamiento. El estudio se llevó a cabo con los tres tipos de base. Los resultados son graficados en la figura 4.4. En la figura mostramos que cuando el radio de confinamiento se reduce la energía total del sistema tiende a incrementar en las tres bases usadas, como era de esperar. Nuevamente, la base BSI predice energías más bajas que las bases BSIV y BSIII. El comportamiento de la energía total obtenida con las bases BSIII y BSIV es similar al caso del átomo de helio confinado.

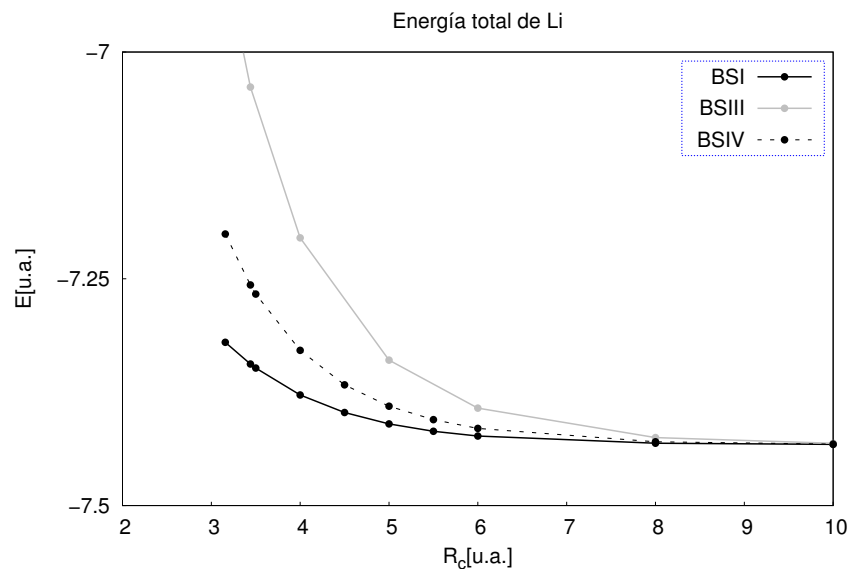


Figura 4.4: Energía total para litio con respecto al radio de confinamiento R_c [u.a.], en unidades atómicas. La línea sólida negra representa a la base BSI, línea punteada a la base BSIV y la línea gris sólida a la base BSIII. Los círculos representan cada radio de confinamiento.

En la tabla 4.3 mostramos los valores de diferencia de energía total para átomo de litio confinado por un dieléctrico utilizando la ecuación 4.8 en cada radio de confinamiento, R_c [u.a.]. En la tabla observamos que basta tener un radio de confinamiento igual o menor a 6.00 u.a. para tener una diferencia de energía total mayor o igual a 5.3 kcal/mol. La base BSIV que fue diseñada para sistemas libres subestima la energía obtenida por la BSI. Para este caso, el radio de Van der Waals usado comúnmente en los modelos de solvente es igual a 3.44 u.a.. Significa que la base diseñada para sistemas libres no es la adecuada para la descripción de sistemas solvatados.

Tabla 4.3: Diferencia de energías totales del átomo de litio confinado ΔE en unidades Hartree y en $kcal/mol$, para cada radio de confinamiento R_c en unidades atómicas.

$R_c[u.a.]$	$\Delta E[u.a.]$	$\Delta E[kcal/mol]$
3.16	0.119	74.9
3.44	0.087	54.7
3.50	0.082	51.2
4.00	0.049	30.9
4.50	0.031	19.2
5.00	0.020	12.2
5.50	0.013	8.0
6.00	0.008	5.3
8.00	0.002	1.0
10.00	0.000	0.0
30.00	0.000	0.0

El estudio de la energía total es importante, puesto que, los tres tipos de base usados han predicho diferentes comportamientos de energía total considerando que la BSI tiene los valores de energía más bajos que las bases BSIII y BSIV. Ahora, debemos de tener en cuenta que también es importante un estudio de la energía orbital para los átomos confinados por un dieléctrico.

Para el estudio de las energías orbitales de átomos confinados por un dieléctrico, se ha elegido al átomo litio con configuración electrónica $1s^2 2s^1$. El cálculo de energías orbitales se realizó con el mismo conjunto de funciones de base primitivas usadas para calcular las energías totales, se utilizaron los tres tipos de base optimizadas para cada radio de confinamiento. Los resultados de las energías orbitales son presentados en la figura 4.5. En esta figura, se observa el comportamiento de la energía orbital 1s y 2s del electrón α para los tres tipos de funciones de base en función del R_c de confinamiento. Se sabe que para los sistemas confinados por un potencial infinito la energía orbital incrementa y en este caso se observa en la figura que

para la base BSIII (triángulos huecos) cumple con dicha tendencia. Para la base BSIV la energía orbital 2s (cuadrados sólidos grises) y la energía orbital 1s (círculos sólidos grises) incrementa de manera suave en comparación con los predichos con la base BSIII. Para la base BSI el comportamiento de la energía orbital 2s (cuadrados sólidos negros) también tiene un incremento mucho más suave a diferencia de la base BSIV, se observó que los valores de las energías orbitales son negativas en comparación con las otras dos bases dónde para un cierto radio de confinamiento alcanzan valores positivos. El comportamiento de la energía orbital 1s (círculos sólidos negros) con la base BSI es totalmente distinta a las obtenidas con las otras dos bases, las cuales tienden a incrementar sus energías orbitales, por el contrario en la base BSI la energía orbital decrece cuando el radio de confinamiento se reduce, algunos valores de energía orbital son incluso más bajos que la energía orbital del sistema libre (en este caso sería la energía orbital con el radio de confinamiento más grande). Este tipo de comportamiento se debe a que probablemente un electrón del átomo de litio se esté desligado de nuestro sistema confinado.

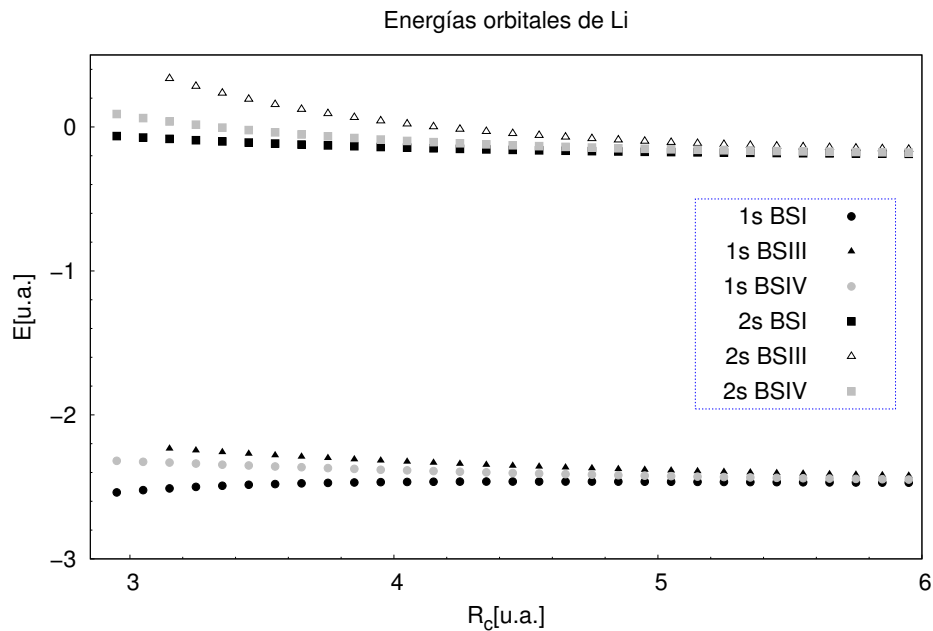


Figura 4.5: Energías orbitales (1s2s del electrón α) para litio con respecto al radio de confinamiento R_c , todo está unidades atómicas.

Con la finalidad de justificar el comportamiento de la energía orbital 1s de litio, se ha graficado la función de distribución radial (RDF) para la base BSI y BSIV, que se muestran en la figura 4.6. En esta figura presentamos el comportamiento de la RDF para tres radios de confinamiento 2.95, 4.50 y 8.00 *u.a.*, el último confinamiento simula al sistema libre con ambas bases. Si observamos el radio de confinamiento de 8.00 *u.a.* (línea sólida gris) en ambas bases (figura de lado derecho e izquierdo) vemos que la RDF presenta dos máximos y un mínimo, en este caso el mínimo divide la capa 1s (máximo de lado derecho) de la capa 2s (máximo de lado izquierdo). Para el radio de confinamiento de 4.50 *u.a.* (línea negra punteada), el máximo que corresponde a la capa 2s se encuentra más localizado para la base BSIV en comparación con la BSI que tiene un máximo menos pronunciado. Cuando el radio de confinamiento fue de 2.95 *u.a.* (línea sólida negra), la RDF exhibe un comportamiento totalmente distinto entre ambas bases utilizadas, puesto que para la BSI la capa 1s es muy similar a la capa 1s del sistema libre, pero para la base BSIV la capa 2s tiende a incrementar un poco su máximo en comparación con el sistema libre. En el caso de la capa 2s la base BSI el máximo comienza a ser semejante al mínimo que divide ambas capas del átomo, que a diferencia de la base BSIV el máximo se ve más pronunciado y se puede distinguir su mínimo apreciablemente. Lo que representa este tipo de comportamiento de la RDF es que para el radio de confinamiento más pequeño obtenido con la base BSI tiende a deslocalizar su densidad electrónica en la capa 2s mientras la base BSIV localiza aún más su densidad electrónica en la capa. Por este motivo la base BSI tiene valores de energía orbital 1s más bajos que el sistema libre, dado que el electrón de la capa 2s se comienza a desligar del sistema.

4.3.2. Sistemas atómicos cargados y confinados por un dieléctrico

Los modelos de solvente continuos (PCM y COSMO) o también llamados modelos de campo de reacción autoconsistente (SCRF por sus siglas en inglés Self Consistent Reaction Field) tienen un problema en el cálculo de energías de solvatación cuando se trata de sistemas cargados como cationes y aniones. Una gran parte de este problema que enfrentan los modelos de solvente continuo se debe a que no pueden describir bien la forma de la cavidad donde se encuentra el sistema cargado. También otro de los problemas que enfrentan todos los modelos de solvatación continua es que hacen uso de conjuntos de funciones de base diseñadas para

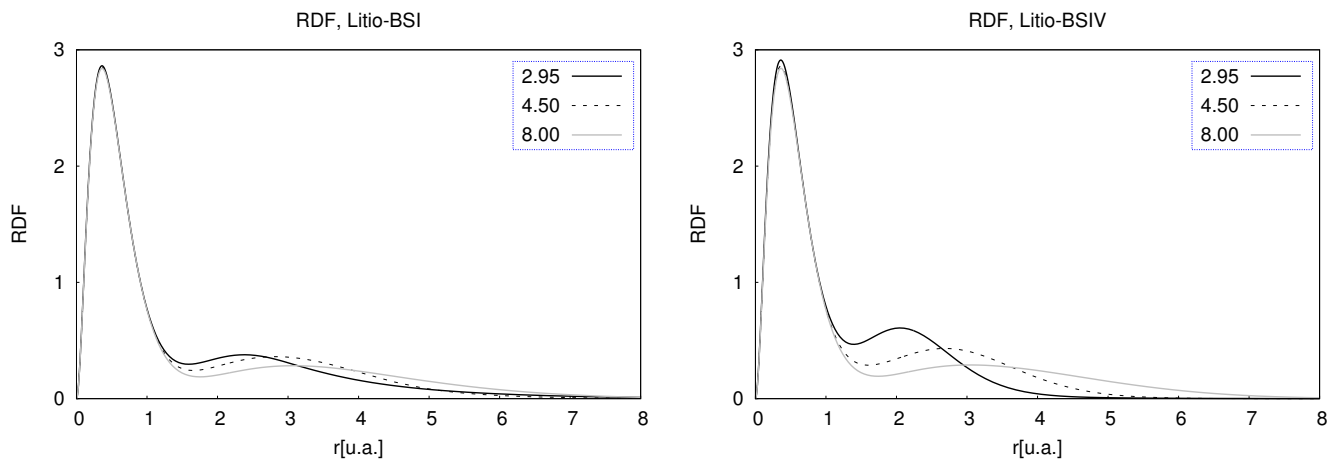


Figura 4.6: Función de distribución radial para el átomo de litio confinado con una $\varepsilon = 80.0$ u.a para tres radios de confinamiento, $R_c = 2.95$ u.a. con línea negra sólida, $R_c = 4.5$ u.a. con línea punteada y $R_c = 8.0$ u.a. con línea gris sólida.

sistemas libres. Un intento por resolver este problema fue propuesto en el 2013 por Zorrilla et al.[13] quienes dijeron que el confinamiento tiene que ser más importante que la polarización del medio, proponiendo un conjunto de funciones de base que se anulan después del radio de confinamiento y como consecuencia de esto los autores hicieron una crítica muy fuerte a dichos modelos continuos.

Una pregunta importante que nos surgió en el desarrollo de este proyecto fue ¿Por qué los modelos de solvatación fallan cuando trabajan con sistemas cargados empleando en la solución del problema un conjunto de funciones de base diseñadas para sistemas libres? para responder esta pregunta se realizó un estudio de sistemas cargados confinados por un dieléctrico con $\varepsilon = 80.0$ con distintos radios de confinamiento, empleando las dos funciones de base (BSI y BSIV). Para los sistemas cargados propusimos como aniones a H^- y F^- , y para los cationes a Li^+ y Na^+ . Cabe resaltar que H^- y Li^+ son átomos isoelectrónicos del átomo helio (He), por este motivo consideramos también al átomo de helio, debido a que, queremos saber el efecto de reducir el radio de confinamiento cuando los sistemas tienen el mismo número de electrones pero diferente número atómico.

4.3.2.1. La serie isoelectrónica He, H⁻ y Li⁺ confinada por un dieléctrico continuo

Martínez Sánchez et al. [65] han reportado una gráfica del comportamiento del orbital atómico más alto ocupado HOAO (por sus siglas en inglés: Highest Occupied Atomic Orbital) con respecto al radio de confinamiento para tres átomos (He, H⁻ y Li⁺). En su artículo menciona que el HOAO fue dividido entre el número atómico al cuadrado (Z^2) por conveniencia. Los autores del artículo han utilizado la maquinaria de Hartree-Fock en el contexto de Roothaan haciendo uso de la base BSIV diseñada para sistemas libres con una $\epsilon = 80.0$ y una base de 5 funciones primitivas tipo 3 (1s) 2 (2s), para el cálculo de las energías totales y orbitales de esos átomos, ellos mencionan que el comportamiento del HOAO tiende a incrementar cuando el radio de confinamiento se reduce.[65] Para este caso realizamos nuestros propios cálculos haciendo uso de la base BSI y BSIV con el mismo número de funciones primitivas que proponen los autores del artículo para cada uno de los tres átomos. La base es optimizada para cada radio de confinamiento. Los resultados obtenidos se encuentran en la figura 4.7. En esta figura presentamos el comportamiento del HOAO dividido entre Z^2 para cada una de las dos bases en función del radio de confinamiento. Observamos que la energía orbital para Li⁺ (triángulos) y He (cuadrados), se incrementa en ambas bases. Sin embargo, la base BSIV (color gris) sobrestima la energía orbital del sistema con respecto a la base BSI (color negro) que tiene valores de energía orbital más bajos. Para H⁻ observamos un comportamiento distinto del HOAO con la base BSI, puesto que, la energía orbital tiende a decrecer cuando el radio de confinamiento se reduce a diferencia de la base BSIV en la cual se incrementa la energía orbital como lo reportan Martínez-Sánchez et al. en su artículo. Además ellos mencionan con respecto a los modelos de solvente continuo que el radio de cavidad que es propuesto en estos modelos, para el átomo de H⁻ tiene que ser $R_c > 4.3$ para obtener valores de energía orbital negativos, en este caso no se cumple con la base BSI, dado que, los valores de energía orbital son incluso más bajos que la energía orbital del sistema libre para esa restricción.

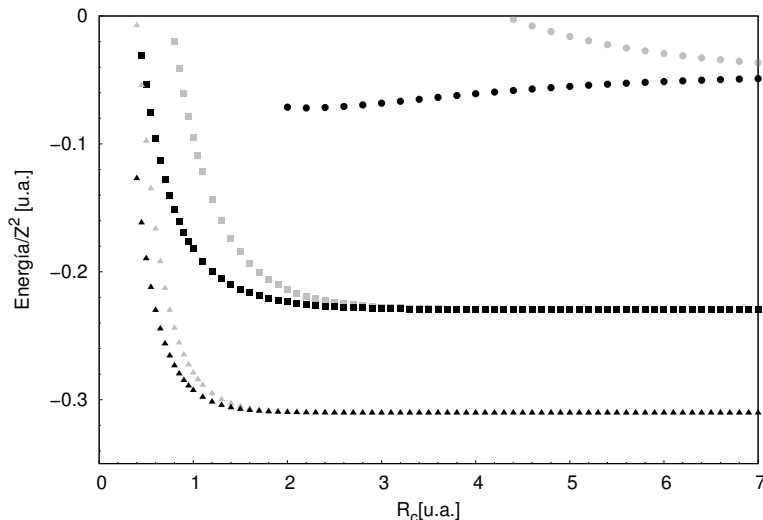


Figura 4.7: Energía orbital más alto ocupado dividida por Z^2 para Li^+ (triángulos), He (cuadrados) y H^- (círculos). El color negro representa a la base BSI y el gris a la base BSIV.

Dado el resultado anterior sobre el comportamiento de la energía orbital de H^- , graficamos para este átomo la función de distribución radial, RDF, para el sistema libre y considerando un radio de confinamiento R_c de 4.40 *u.a.* usando las bases BSI y BSIV, los resultados se muestran en la figura 4.8. En esta figura mostramos el comportamiento de la RDF para el sistema libre y para un radio de confinamiento de 4.00 *u.a.* mediante el uso de las bases BSI y BSIV. Se puede observar que hay un máximo para los tres casos, este máximo corresponde a la capa 1s del sistema confinado y libre. Por lo tanto, el RDF obtenida con la base BSI (línea sólida negra) tiene un comportamiento similar al sistema libre (línea punteada gris), se observó que incrementa muy poco su máximo para localizar la densidad electrónica del sistema, dicho máximo es muy similar al máximo del sistema libre. Para la base BSIV el máximo de la RDF es más pronunciado en comparación al sistema libre, esto indica que la densidad electrónica se encuentra más localizada para esta función de base. Por lo tanto, si relacionamos el comportamiento de la RDF con el comportamiento de las energías orbitales, a mayor localización de la densidad electrónica mayor la energía orbital, como muestra la base BSIV a diferencia de la base BSI. Por lo tanto, el uso de las funciones de base diseñadas para sistemas libres que se utilizan en los modelos de solvatación continua, no son confiables, dado que, predice de manera inadecuada las propiedades electrónicas del

sistema, en este caso se observó que sobre estima la energía orbital y además en el anión H^- tiene un comportamiento totalmente distinto a la base BSI.

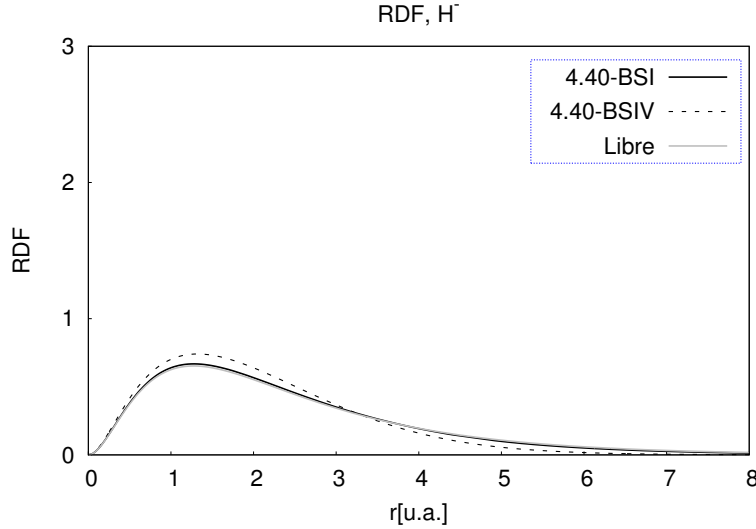


Figura 4.8: Función de distribución radial para el átomo de H^- . Línea sólida negra pertenece a un $R_c = 2.00$ u.a. obtenida con la base BSI, línea punteada a un $R_c = 4.30$ u.a. obtenida con la base BSIV y la línea sólida gris representa al sistema libre.

4.3.2.2. Átomos de F^- y Na^+

Se ha mencionado que los modelos de solvente continuo presentan problemas en el cálculo de energías solvatación para sistemas cargados (aniones y cationes), uno de estos problemas está relacionado con el tamaño de cavidad y otro de ellos radica en el uso de bases diseñadas para sistemas libres en el cálculo de energías. Queremos saber el comportamiento de la energía total calculada con las bases BSI y BSIV al reducir el radio de confinamiento para átomos con más de dos electrones. Para este objetivo, se han elegido los átomos F^- y Na^+ los cuales tienen una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$. En este caso se va a evaluar la diferencia de energía

$$\Delta E_c = E_{conf} - E_{libre}, \quad (4.9)$$

donde E_{conf} es la energía total del sistema confinado por el dieléctrico y E_{libre} es la energía total del sistema libre.

Estudiamos la energía total a distintos radios de confinamiento para los átomos de Na^+ y F^- confinados con una $\varepsilon = 80.0$ usando las bases BSI y BSIV, la base es optimizada para cada radio de confinamiento. El número de funciones primitivas usadas para calcular la energía total fueron 20 de tipo 3(1s) 5(2s) 6(2p) 5(3s) 1(3p) para Na^+ y 3(1s) 6(2s) 9(2p) 2(3s) para F^- . Aplicamos la ecuación 4.9 para calcular la energía de solvatación, los resultados se muestran en la figura 4.9. En esta figura mostramos el comportamiento de las diferencias de energía obtenidas con ambas bases cuando el radio de confinamiento se reduce. En la figura observamos que para el átomo de F^- (figura lado izquierdo) con un radio de confinamiento de $R_c < 4.0 \text{ u.a.}$ la ΔE_c obtenida con la base BSIV (línea sólida negra) con respecto a la base BSI (línea punteada) comienza a incrementarse significativamente, de tal forma que para un radio de confinamiento de 1.00 u.a. la base BSIV sobrestima la ΔE_c . Por otro lado, para el átomo de Na^+ (figura lado derecho) observamos un comportamiento diferente para ΔE_c , puesto que, en este caso se necesitan radios más pequeños ($R_c < 2.5 \text{ u.a.}$) de confinamiento para poder apreciar la diferencia entre usar la base BSI (línea sólida negra) y BSIV (línea punteada). Este comportamiento se debe a la interacción entre el núcleo y los electrones, para este caso ambos átomos tienen 10 electrones. Para Na^+ ($Z=11$) el núcleo atrae con más fuerza a sus electrones a diferencia de F^- ($Z=9$) que queda más extendido en su radio iónico. En efecto observamos que es necesario tomar la base correcta que contenga la información de limitación espacial del sistema para tener una mejor representación de sistemas cargados, debido a que, cambian de manera significativa su radio iónico entre cationes y aniones.

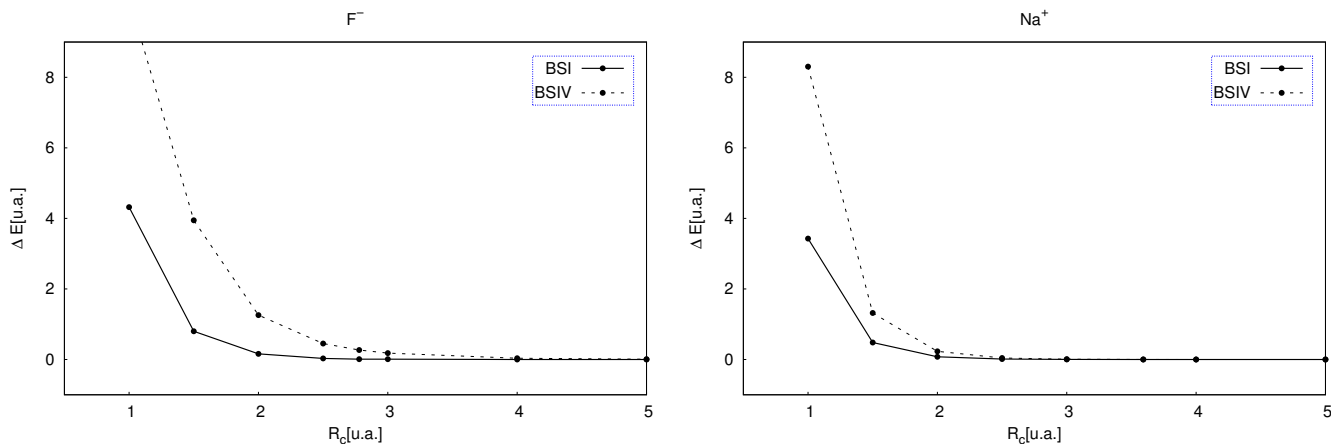


Figura 4.9: ΔE_c para los átomos de Na^+ y F^- . Los puntos negros representan el radio de confinamiento, R_c , la línea sólida negra a la base BSI y la línea punteada a la base BSIV. Todo está en unidades atómicas, *u.a.*

En la figura anterior se observó como se comporta la energía con la base BSI y BSIV cuando el radio de confinamiento se reduce. Ahora en este caso queremos saber cuanto nos lleva a subestimar la energía total la base BSIV, para ello reportamos los valores de diferencia de energía ΔE empleando la ecuación 4.8 para cada radio de confinamiento en la tabla 4.4. En dicha tabla observamos que la ΔE se incrementa a medida que el radio de confinamiento se reduce para ambos átomos. Este efecto no se observa de manera significativa en unidades atómicas (columna 2 para cada átomo), por lo tanto, también reportamos las diferencias de energías en unidades de *kcal/mol* (columna 3 para cada átomo) y observamos que para un radio de confinamiento de 3 u.a. el átomo de Na^+ presenta una diferencia energía de $3.5 kcal/mol$ mientras que F^- de $109.3 kcal/mol$, para F^- observamos que la base BSIV ya no predice resultados confiables y tampoco para Na^+ aunque la diferencia de energía esté por debajo de $4.0 kcal/mol$. Si nos vamos a situaciones donde el átomo tenga un radio de confinamiento de $1.00 u.a.$ la diferencia de energía obtenida de la base BSIV con respecto a la más baja que es la base BSI para ambos átomos, esa diferencia radica por arriba de $3000.0 kcal/mol$ lo cual indica que la base BSIV ya no es útil para este tipo de confinamientos.

Tabla 4.4: . Para los átomos de F^- y Na^+ se reporta la diferencia de energías totales $\Delta E = E_{BSIV} - E_{BSI}$ ecuación 4.8 , para cada radio de confinamiento.

F^-			Na^+		
$R_c[u.a.]$	$\Delta E[u.a.]$	$\Delta E[kcal/mol]$	$R_c[u.a.]$	$\Delta E[u.a.]$	$\Delta E[kcal/mol]$
0.79	8.030	5039.2			
1.00	5.930	3720.9	1.00	4.875	3059.0
1.50	3.150	1976.3	1.50	0.838	525.7
2.00	1.097	688.3	2.00	0.155	97.4
2.50	0.419	262.9	2.50	0.029	18.2
2.78	0.255	160.1			
3.00	0.174	109.3	3.00	0.006	3.5
4.00	0.036	22.5	4.00	0.000	0.1
			4.29	0.000	0.0
5.00	0.008	5.3	5.00	0.000	0.0
6.00	0.002	1.4	6.00	0.000	0.0
10.00	0.000	0.0	10.00	0.000	0.0
60.00	0.000	0.0	60.00	0.000	0.0

De acuerdo a la tabla 4.4 compararemos los resultados con energías de disociación de puente de hidrógeno de la tabla 4.5 y con las energías de disociación de enlace covalente de la tabla 4.6. Para proceder con nuestra comparación se han elegido valores de radio iónico efectivo y radio iónico del cristal de los átomos Na^+ y F^- . [66] Para el átomo de Na^+ le corresponde un radio iónico efectivo de $3.72 u.a.$ y un radio iónico del cristal de $4.14 u.a.$. Primero, para el radio iónico efectivo de Na^+ observamos de la tabla 4.4 que tiene una ΔE entre 0.1 y $3.5 kcal/mol$. Comparando esta ΔE con respecto a los valores de la tabla 4.5 encontramos que podríamos con esta energía romper puentes de hidrógeno de tipo $N - H \cdots O$ y $N - H \cdots N$. Para el radio iónico del cristal de Na^+ la ΔE en la tabla 4.4 está en un intervalo de 0.0 a $0.1 kcal/mol$. Comparando este intervalo con los valores de energía de

tabla 4.5, no encontramos ningún de enlace que podamos romper. Para el átomo de F^- le corresponde un radio iónico efectivo de 4.74 *u.a.* y radio iónico del cristal de 4.25 *u.a.*. Para estos dos radios iónicos de F^- de la tabla 4.4 observamos que la ΔE está entre 5.3 y 22.5 *kcal/mol*. Comparando este intervalo con los valores de energía de la tabla 4.5 podríamos romper casi todos los enlaces tipo puente hidrógeno con excepción de $F - H \cdots F$. Por lo tanto, el uso de un conjunto de funciones de base diseñadas para sistemas libres lleva a subestimar las energías totales de manera significativa que pueden significar bastante dentro de un proceso químico.

Tabla 4.5: Energías de disociación de enlace puente de hidrógeno.

Enlace	$E[kcal/mol]$
$F - H \cdots F$	37.0
$O - H \cdots N$	6.9
$O - H \cdots O$	5.0
$N - H \cdots N$	3.1
$N - H \cdots O$	1.9

En los modelos de solvente continuo utilizados en la química cuántica muchas veces se toman valores de radio menores a los iónicos (efectivo y cristal). Observamos que para el átomo de Na^+ es suficiente tomar un radio de confinamiento de 2.50 *u.a.* (tabla 4.4) para tener una ΔE de 18.2 *kcal/mol* para romper casi todos los enlaces de disociación de puente de hidrógeno con excepción de $F - H$ (tabla 4.5). Para el átomo de F^- observamos que es suficiente tomar un radio de confinamiento de 2.50 *u.a.* para tener una ΔE de 262.9 *kcal/mol* con la cual podríamos romper todos los enlaces puente de hidrógeno (tabla 4.5) y todos los enlaces covalentes (tabla 4.6). El uso de un conjunto de funciones de base que contenga la información sobre limitación espacial en el cual el átomo se encuentra inmerso lleva a predecir de forma adecuada energías de solvatación y el comportamiento de la densidad electrónica, recalcamos que el uso de conjuntos de funciones de base diseñadas para sistemas libres no es el adecuado cuando el sistema está limitado espacialmente por un dieléctrico continuo.

Tabla 4.6: Energías de disociación de enlace covalente.

Enlace	E[kcal/mol]
H – H	104.2
F – F	103.0
H – F	135.0

Capítulo 5

Entropía de Shannon en átomos sometidos a diferentes confinamientos

La entropía de Shannon en el espacio configuracional se define como [67–83]

$$S_\eta = - \int \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (5.1)$$

donde ρ es la densidad electrónica. Recordemos que dentro de la aproximación de Hartree Fock,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu, \nu=1}^K \sum_{i=1}^{occ} c_\mu^{i*} c_\nu^i Y_{l_\mu, m_\mu}^*(\Omega) Y_{l_\nu, m_\nu}(\Omega) f_\mu^*(r) f_\nu(r) \quad (5.2)$$

donde las dos primeras sumas corren sobre el número de funciones de base y la tercera suma corre sobre el número de orbitales ocupados. En este capítulo usaremos el promedio esférico de la densidad electrónica,

$$\rho_{rad}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \rho(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\mu, \nu=1}^K \sum_{i=1}^{occ} c_\mu^{i*} c_\nu^i f_\mu^*(r) f_\nu(r) \int d\Omega Y_{l_\mu, m_\mu}^*(\Omega) Y_{l_\nu, m_\nu}(\Omega), \quad (5.3)$$

donde la integral del lado derecho de la segunda igualdad es una delta de Kronecker como en la ecuación 3.24, de la forma $\int d\Omega Y_{l_\mu, m_\mu}^*(\Omega) Y_{l_\nu, m_\nu}(\Omega) = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu}$, por lo tanto, anulando todos los ceros de la delta de Kronecker, la ecuación 5.3 queda de la forma

$$\rho_{rad}(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K \sum_{i=1}^{occ} c_\mu^{i*} c_\mu^i f_\mu^*(r) f_\mu(r), \quad (5.4)$$

Gadre et al.[71] han analizado en detalle la entropía de Shannon, S_η , para el estado basal y algunos estados excitados de varios átomos multielectrónicos libres, iones y neutros. En sus cálculos usaron las funciones de onda Hartree-Fock de las tablas de Clementi y Roetti [84] y, la densidad electrónica que usan en la ecuación 5.1 es el promedio esférico de la ecuación 5.4. Gadre et al. encontraron que para un número atómico grande la entropía S_η tiene valores pequeños.

En la misma dirección de Gadre et al., estudiamos la entropía de Shannon, S_η , bajo el confinamiento de un potencial finito y de un dieléctrico continuo, usando el método Hartree-Fock en el contexto de Roothaan para construir la densidad electrónica, resolviendo las correspondientes ecuaciones con el código MEXICA-C.[39, 57]

5.1. Potencial finito

5.1.1. Átomo de hidrógeno

Antes de comenzar con el estudio de átomos multielectrónicos, queremos remarcar varios factores involucrados con potenciales esféricos penetrables para el átomo de hidrógeno confinado. Analizando la ecuación de Schrödinger para la región $r \geq R_c$, encontramos que los estados enlazados son aquellos cuyos valores de energía orbital son menores que el potencial constante. Para el límite $R_c \rightarrow \infty$, $-Z/r$ impone la referencia sobre los estados enlazados, que es cero. En otras palabras, cuando la pared de confinamiento es significativa sobre las energías orbitales, entonces el potencial de confinamiento impone la referencia sobre los estados enlazados. Por lo tanto, nosotros podemos tener estados enlazados con energías orbitales positivas. [85]

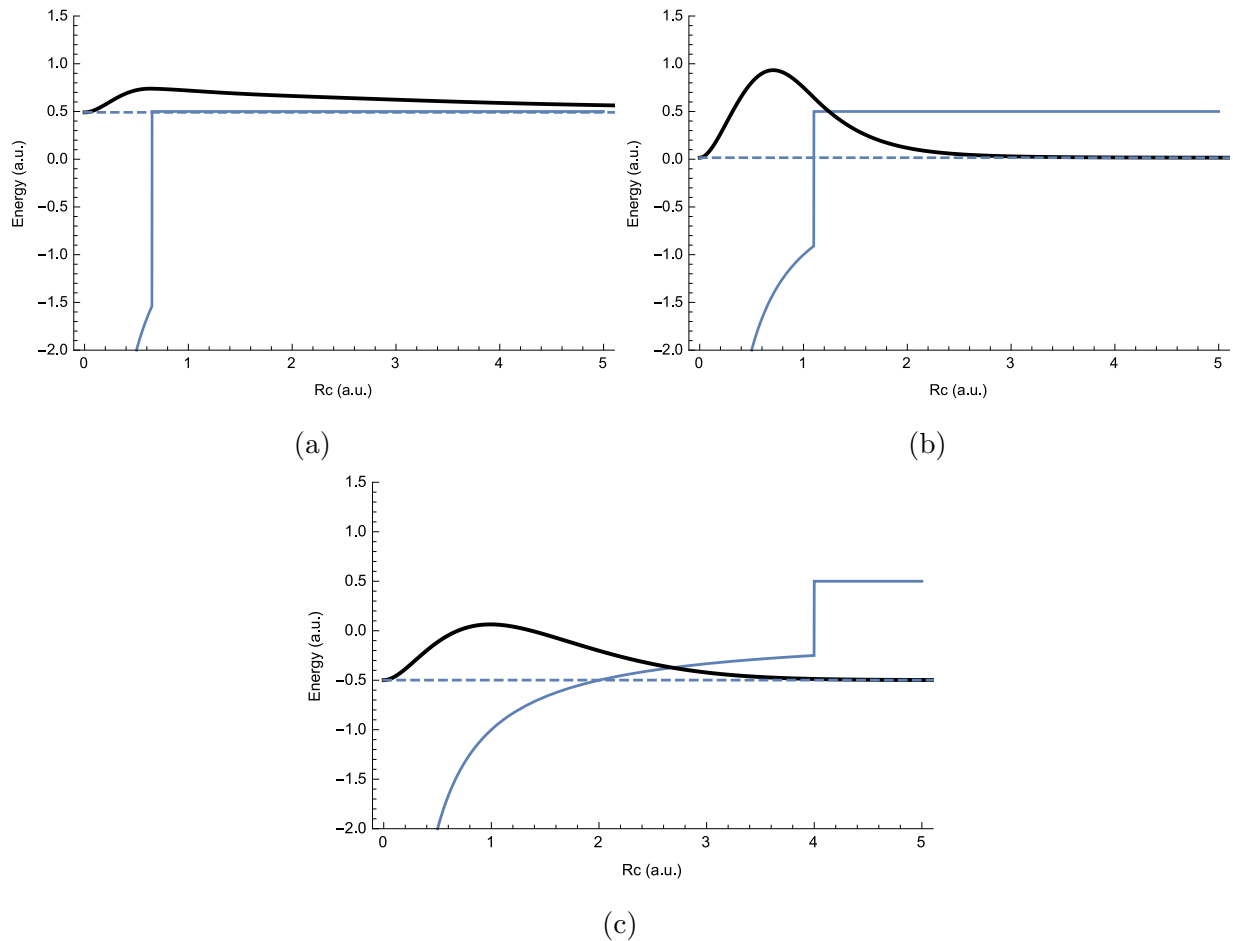


Figura 5.1: Función de distribución radial Radial para átomo de hidrógeno confinado por un potencial constante ($U_0 = 0.5 \text{ a.u.}$). (a) $R_c = 0.65 \text{ a.u.}$ (b) $R_c = 1.1 \text{ a.u.}$ (c) $R_c = 4.0 \text{ a.u.}$. Línea punteada indica la correspondiente energía orbital en unidades atómicas.

Para el átomo de hidrógeno confinado por un potencial finito, $U_0 = 0.5 \text{ u.a.}$, presentamos tres radios de confinamiento y la función de distribución radial (RDF: Radial Distribution Function) de la densidad electrónica en la figura 5.1. Los radios de confinamiento son $R_c = 0.65$, 1.10 , y 4.00 u.a. con energías orbitales $1s$ 0.4908 , 0.1583 , y -0.4945 , respectivamente. Es evidente, en esta figura que para $R_c = 1.10 \text{ u.a.}$ la densidad electrónica está localizada entre $r = 0.0$ y $r = 3.5 \text{ u.a.}$ Una menor localización es observada para $R_c = 4.0 \text{ u.a.}$, aquí la RDF es cancelada donde el potencial constante aparece. Sin embargo, una deslocalización es observada para $R_c = 0.65 \text{ u.a.}$ Claramente, para este caso la RDF no es cancelada dentro de

la escala considerada para el gráfico. Para este átomo confinado se observó una importante deslocalización cuando la energía orbital es cercana a la altura de barrera de potencial. Por lo tanto, para este átomo podemos apreciar confinamientos donde la densidad electrónica es localizada o deslocalizada. [85]

El análisis anterior se realizó de manera visual, así como también en el capítulo 3 (sección 3.4.2) se analizó la función de distribución radial (RDF) para el berilio con $U = 0.0 \text{ u.a.}$ (figura 3.2), observando que a medida que el radio de confinamiento se reduce la capa más externa del orbital tiende a extenderse. Entonces necesitamos una cantidad para la medición de la deslocalización de la densidad electrónica. Aquino et. al. [69] han reportado el comportamiento de la entropía de Shannon, S_η , para el átomo de hidrógeno confinado por potenciales finitos. Estos autores, muestran que para algunas regiones esta cantidad crece o decrece dependiendo de la altura de barrera y de su posición, por lo tanto, la entropía de Shannon es utilizada como índice para medir la localización-deslocalización de la densidad electrónica en átomos confinados por una altura de barrera constante.

En la figura 5.2, presentamos el comportamiento de la energía orbital y la entropía S_η para distintos radios de confinamiento, R_c , para el átomo de hidrógeno confinado con dos potenciales finitos, $U_0 = 0.0$, $U_0 = 0.5 \text{ u.a.}$, y un potencial infinito $U_0 = \infty$. Es importante recordar que las bases utilizadas para los resultados fueron la BSI y BSIII de acuerdo al capítulo 3. La entropía S_η para el potencial $U_0 = 0.0 \text{ u.a}$ (figura a) presenta un mínimo alrededor de $R_c = 1.4 \text{ u.a.}$, mientras que para el potencial $U_0 = 0.5 \text{ u.a.}$ (figura b) el mínimo en la entropía S_η se encuentra alrededor de $R_c = 1.3 \text{ u.a.}$, por lo tanto, en esos radios de confinamiento la densidad electrónica se encuentra más localizada. Es claro que en ambos casos la energía orbital no rebasa la altura de barrera de potencial finito. Sin embargo, para el potencial infinito (figura c) la entropía S_η siempre decrece a medida que el radio de confinamiento se reduce, concluyendo que la densidad electrónica se encuentra más localizada. [83] Para los potenciales $U_0 = 0.0$ y $U_0 = 0.5 \text{ u.a.}$ (figuras a y b respectivamente), observamos que la energía orbital (línea sólida negra) se acerca a la altura de barrera de potencial finito cuando el radio R_c se reduce, dicho acercamiento entre la energía orbital y altura de barrera

de potencial finito conlleva a que la entropía S_η se incremente, siendo ésta mayor que la entropía del sistema libre, indicando que la densidad electrónica se está deslocalizando.

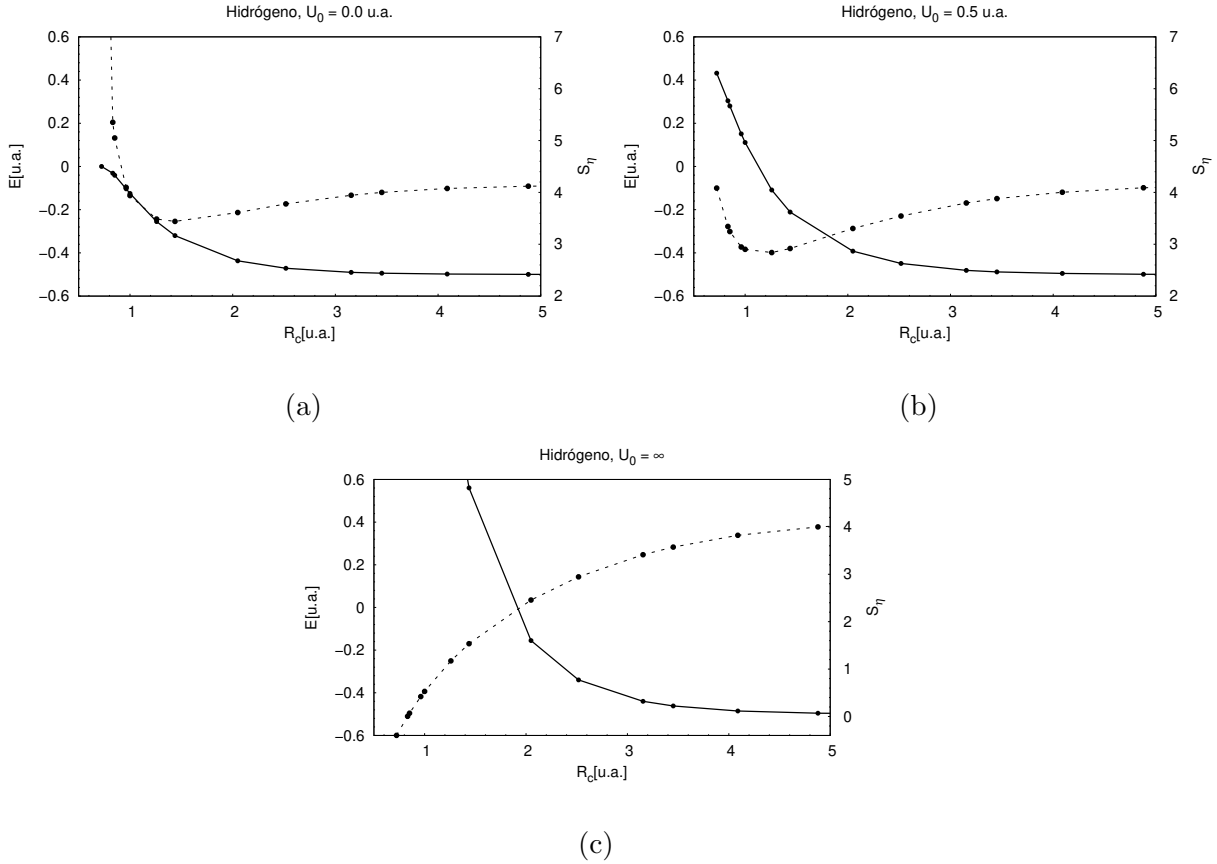


Figura 5.2: Energía orbital 1s (línea sólida negra) y entropía de Shannon (línea punteada) para átomo de hidrógeno confinado por dos potenciales constantes: a) $U_0 = 0.0$ y b) $U_0 = 0.5$, y un potencial infinito: c) $U_0 = \infty$. Los puntos representan los radios de confinamiento, R_c , las escalas verticales representan: lado derecho entropía de Shannon, S_η , y lado izquierdo energía orbital en unidades atómicas.

Es evidente que si la altura de barrera de potencial finito se incrementa, los valores de entropía S_η tienden a ser más bajos cuando se reduce el radio de confinamiento, localizando la densidad electrónica hasta un cierto radio R_c , si a partir de dicho radio R_c se reduce aún más el radio de confinamiento, puede que la energía orbital del orbital más alto ocupado alcance la altura de barrera de potencial finito, y como consecuencia de esto el valor de entropía

S_η incrementa rebasando el valor de entropía del sistema libre, es decir, se deslocaliza la densidad electrónica.

5.1.2. Átomos multielectrónicos

Para el estudio de la entropía de Shannon, S_η , en átomos multielectrónicos confinados por un potencial finito, se consideraron a los átomos He, Be, Ne, y Ar. Las bases utilizadas para los cálculos de estos átomos, fueron la base BSI y BSIII del capítulo 3, con las funciones primitivas correspondientes para cada átomo.

En la figura 5.3 presentamos los resultados del comportamiento de la energía orbital y entropía S_η para los átomos de He y Be, dichos átomos fueron confinados por dos potenciales finitos: $U_0 = 0.0$ y $U_0 = 0.5 \text{ u.a.}$, y un potencial infinito $U_0 = \infty$, para distintos radios de confinamiento, R_c . De la figura 5.3a a la 5.3d (que corresponden a los potenciales $U_0 = 0.0$ y $U_0 = 0.5 \text{ u.a.}$), se observa que la entropía S_η (línea punteada) presenta un mínimo, este mínimo representa la mayor localización de la densidad electrónica para cada uno de los átomos con las dos diferentes alturas de barrera de potencial finito, además sus energías orbitales (línea sólida negra) son menores a la altura de barrera de potencial finito en donde se encuentra dicho mínimo de la entropía S_η . Sin embargo, en la figuras 5.3e y 5.3f, que pertenecen al confinamiento por un potencial infinito para ambos átomos, el comportamiento de la entropía S_η decrece cuando el radio de confinamiento se reduce, es decir, la densidad electrónica se localiza más cuando se reduce el radio de confinamiento.

El comportamiento de la energía orbital del orbital más alto ocupado está relacionado con la deslocalización de la densidad electrónica para un cierto radio de confinamiento, R_c , dado que, cuando la energía orbital alcanza la altura de barrera de potencial finito en cierto radio R_c , el átomo tiende a desligar su o sus electrones del orbital más alto ocupado, como se explicó para átomo de hidrógeno (figura 5.1). Observamos de la figura 5.3a a la 5.3d para ambos átomos confinados por $U_0 = 0.0$ y $U_0 = 0.5 \text{ a.u.}$, que el radio R_c más pequeño considerado para ambos átomos y para las diferentes alturas de barrera de potencial finito, la energía orbital del orbital más alto ocupado (línea sólida negra) tiende a acercarse mucho

a la altura de dichas barreras, y como respuesta a esto la entropía S_η aumenta de manera significativa con respecto a la entropía del sistema libre (radio R_c más grande), indicando que la densidad electrónica se está deslocalizado para estos dos átomos confinados por las dos alturas de barrera de potencial finito. En el caso de las figuras 5.3e y 5.3f que representan al confinamiento por un potencial infinito en ambos átomos, es prácticamente imposible alcanzar la altura de barrera de potencial con la energía orbital del orbital más alto ocupado para radios R_c extremadamente pequeños, puesto que, se trata de una barrera impenetrable donde la densidad electrónica no puede penetrar.

Se ha observado que los sistemas confinados por potenciales finitos estudiados hasta ahora presentan una localización de la densidad electrónica en un cierto radio de confinamiento, R_c . Esta localización es mayor en el valor de R_c donde la entropía de Shannon, S_η , presenta un mínimo. Dentro del mismo sistema confinado se presenta una deslocalización de la densidad electrónica, la cual está relacionada cuando el valor de la entropía S_η es mayor a la entropía del sistema libre y además la energía orbital del orbital más alto ocupado alcanza la altura de barrera de potencial finito. Casos similares con este mismo comportamiento de la entropía S_η se encontraron en los átomos de litio y nitrógeno. En el caso del confinamiento por un potencial infinito la localización de la densidad electrónica aumenta, puesto que la entropía S_η decrece a medida que el radio R_c se reduce.

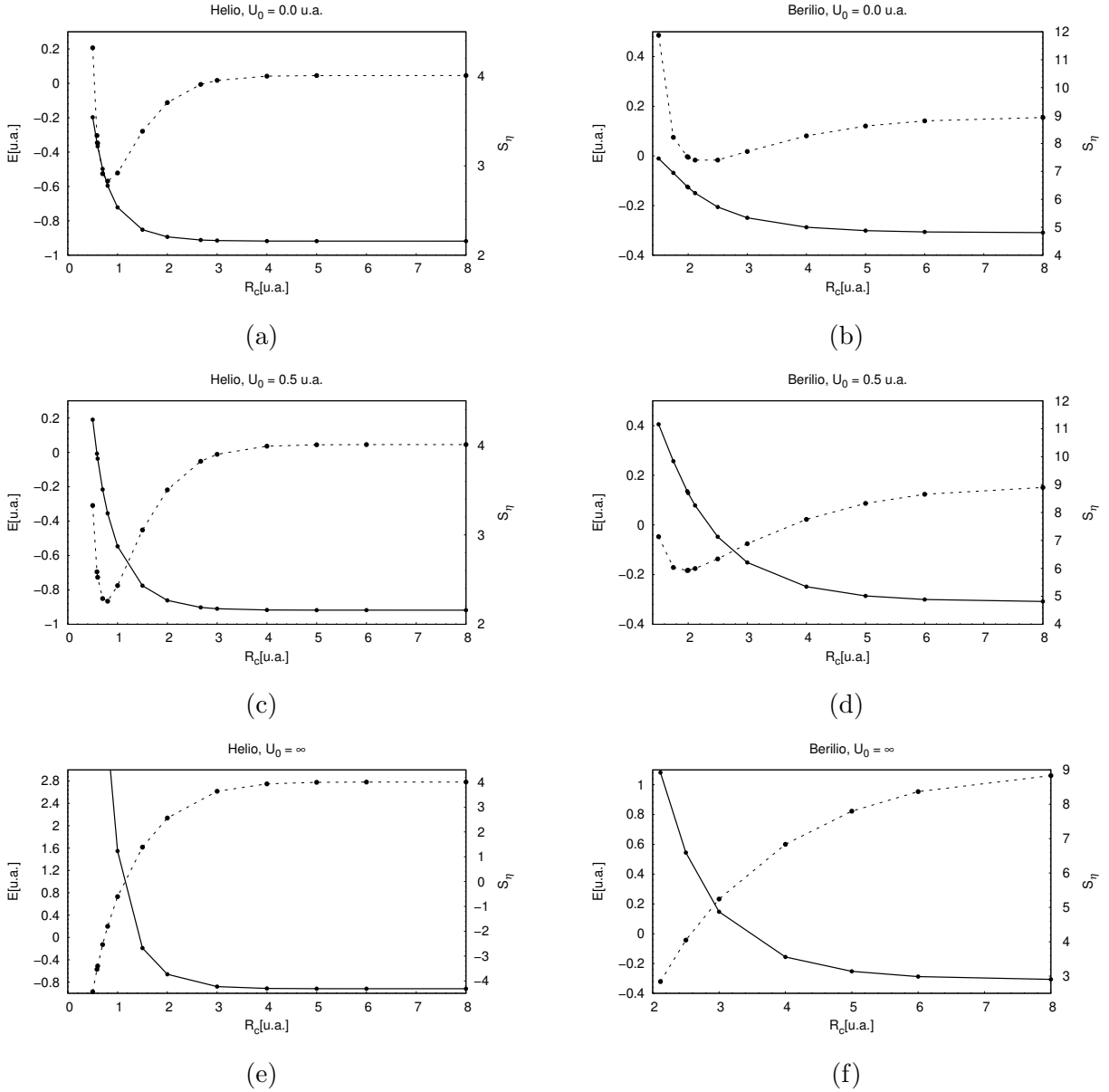


Figura 5.3: Energía orbital (línea sólida negra) y entropía de Shannon (línea punteada) para los átomos de helio (columna de lado izquierdo) y berilio (columna de lado derecho) confinados por dos potenciales constantes: $U_0 = 0.0$ (primer fila) y $U_0 = 0.5$ (segunda fila) u.a., y un potencial infinito: $U_0 = \infty$ (tercer fila). Los puntos representan los radios de confinamiento, R_c , las escalas verticales representan: lado derecho entropía de Shannon, S_η , y lado izquierdo energía orbital en unidades atómicas.

Un resultado que encontramos para el confinamiento por paredes impenetrables, es que este tipo de confinamiento siempre tiende a localizar la densidad electrónica del átomo (la entropía de Shannon, S_η , decrece) cuando el radio de confinamiento se reduce. Por lo tanto, para los siguientes resultados no ha sido considerado este tipo de confinamiento.

Para los átomos confinados por un potencial finito hasta ahora estudiados, se ha observado que dichos átomos exhiben localización-deslocalización de la densidad electrónica, de acuerdo a los valores de la entropía de Shannon, S_η , que se han obtenido. Encontramos que no en todos los átomos confinados por un potencial finito tienden a localizar-deslocalizar su densidad electrónica para ciertas alturas de barrera de potencial finito, en otras palabras la entropía S_η no presenta un mínimo cuando el radio de confinamiento se reduce. Para mostrar en especial este caso, donde la entropía S_η no presenta un mínimo, se ha confinado a los átomos de Ne y Ar por un potencial finito.

Para el átomo de Ne de capa cerrada y configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$, se ha confinado por dos potenciales finitos: $U_0 = 0.0$ y $U_0 = 0.5 \text{ u.a.}$, utilizando para los cálculos la base BSI optimizada con 20 funciones primitivas tipo 3 (1s) 6 (2s) 9 (2p) 2 (3s) para cada radio de confinamiento, R_c . Los resultados de la energía orbital del orbital más alto ocupado y la entropía de Shannon, S_η , para cada radio R_c , se presentan en la figura 5.4. En esta figura se muestra el comportamiento de la energía orbital $2p$ y la entropía S_η cuando el radio R_c se reduce. En la figura observamos que para el potencial $U_0 = 0.0 \text{ u.a.}$ (figura 5.4a) la energía orbital (línea sólida negra) incrementa de forma suave, con excepción del radio más pequeño $R_c = 0.72 \text{ u.a.}$, donde la energía orbital se dispara de manera significativa con respecto a la energía orbital del radio R_c anterior, pero esta energía orbital (-0.3708 u.a.) se encuentra lejos de alcanzar la altura de barrera de potencial finito. El mismo comportamiento de la energía orbital se observó para el confinamiento con potencial $U_0 = 0.5 \text{ u.a.}$ (figura 5.4b), aunque para valor de $R_c = 0.72 \text{ u.a.}$ se observa más evidente dicho disparo de la energía orbital (-0.0085 u.a.) pero sin rebasar la altura de barrera de potencial finito. Entonces para ambos confinamientos de potencial finito la energía orbital nunca rebasa la altura de barrera, por lo tanto, la entropía S_η (línea punteada) siempre tiende a decrecer indicando que hay una mayor localización de la densidad electrónica.

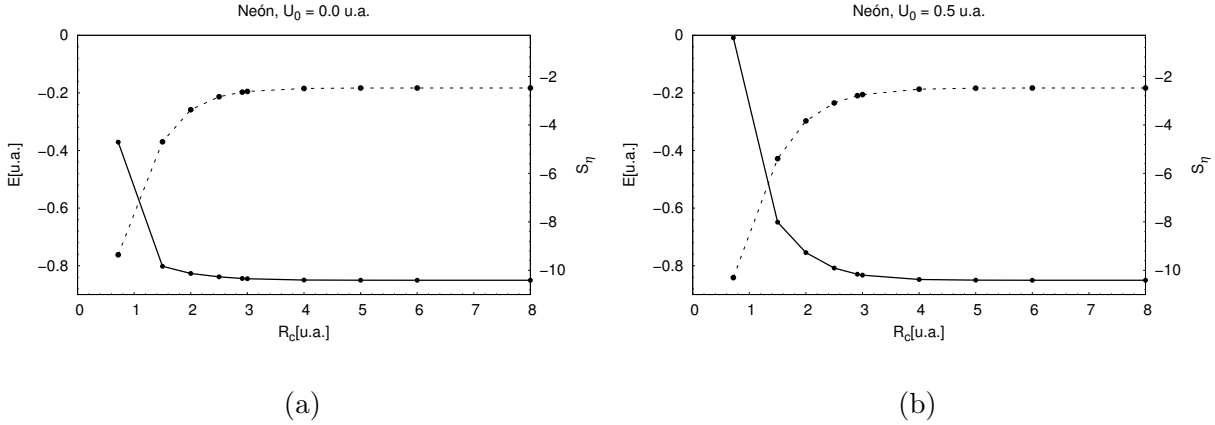


Figura 5.4: Energía orbital $2p_z$ (línea sólida negra) y entropía de Shannon (línea punteada) para átomo de neón confinado por dos potenciales constantes: a) $U_0 = 0.0$ y b) $U_0 = 0.5$ u.a. Los puntos representan los radios de confinamiento, R_c , las escalas verticales representan: lado derecho entropía de Shannon, S_η , y lado izquierdo energía orbital en unidades atómicas.

Por último, para el átomo de Ar de capa cerrada y configuración electrónica $[\text{Ne}] 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2$ también ha sido confinado por dos potenciales finitos: $U_0 = 0.0$ y $U_0 = 0.5$ u.a., utilizando para los cálculos la base BSI optimizada con 25 funciones primitivas tipo 3 (1s) 4 (2s) 5 (3s) 6 (2p) 6 (3p) 1 (3d) para cada radio de confinamiento, R_c . Los resultados de la energía orbital del orbital más alto ocupado y de la entropía de Shannon, S_η , para cada radio R_c se presentan en la figura 5.5. En esta figura presentamos el comportamiento de la energía orbital y la entropía S_η cuando el radio R_c se reduce. En la figura observamos que el comportamiento de la energía orbital se incrementa más rápido para el potencial $U_0 = 0.5$ u.a. (figura 5.5b) a diferencia del potencial $U_0 = 0.0$ u.a. (figura 5.5a) que apenas puede apreciarse su incremento en la energía orbital cuando el radio R_c se reduce. En estos dos casos la energía orbital para el radio R_c más pequeño se encuentra lejos de alcanzar la altura de barrera de potencial finito, debido a este resultado el comportamiento de la entropía S_η en ambos casos siempre decrece a medida que el radio R_c se reduce, indicando que la densidad electrónica se está localizando, similar a lo observado para el caso de Ne.

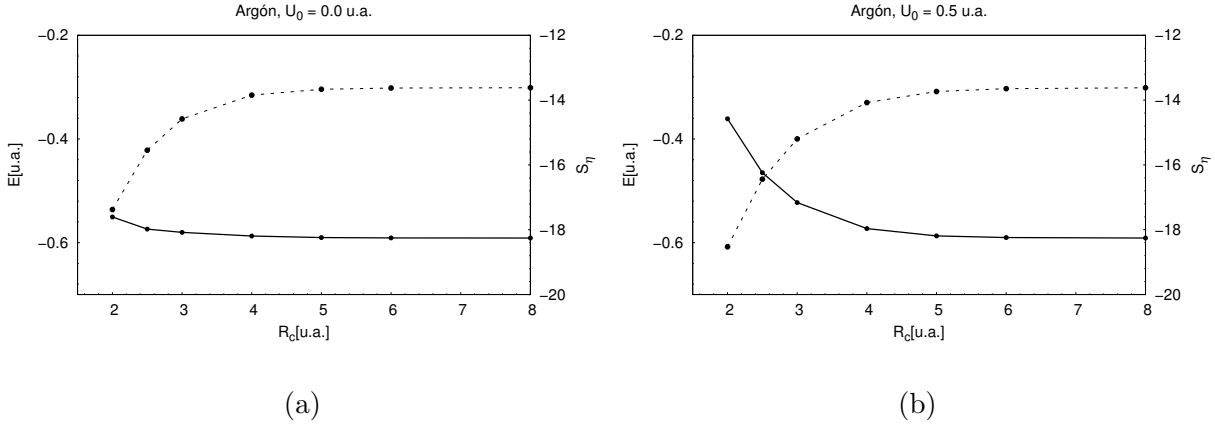


Figura 5.5: Energía orbital $3p_z$ (línea sólida negra) y entropía de Shannon (línea punteada) para átomo de argón confinado por dos potenciales constantes: a) $U_0 = 0.0$ y b) $U_0 = 0.5$ u.a. Los puntos representan los radios de confinamiento, R_c , las escalas verticales representan: lado derecho entropía de Shannon, S_η , y lado izquierdo energía orbital en unidades atómicas.

En resumen, la entropía de Shannon, S_η , puede ayudarnos a predecir cuando la densidad electrónica se localiza-deslocaliza en un sistema confinado por un potencial finito. En especial, la deslocalización de la densidad electrónica está relacionada con el comportamiento de la energía del orbital más alto ocupado y la altura de barrera de potencial finito, es decir, para que el valor de entropía S_η sea mayor a la entropía del sistema libre (deslocalización de la densidad electrónica), la energía orbital tiene que alcanzar la altura de barrera de potencial finito. [85]

Con el fin de poder cuantificar la localización-deslocalización de la densidad electrónica para átomos multielectrónicos confinados por un potencial finito, realizamos estudios de varios átomos confinados por un potencial finito e infinito mencionados anteriormente. Para este confinamiento se han reportado los resultados en la revista International Journal of Quantum Chemistry: “Electron-density delocalization in many-electron atoms confined by penetrable walls: A Hartree-Fock study” en el año 2017 (ver apéndice A). [85]

5.2. Dieléctrico

5.2.1. Átomo de hidrógeno

Observamos que la entropía de Shannon, S_η , (ecuación 5.1) predice de manera cuantitativa la localización-deslocalización la densidad electrónica para átomos confinados por un potencial finito. [85] Por lo tanto, usaremos esta cantidad para predecir la localización-deslocalización de la densidad electrónica en átomos confinados por un dieléctrico continuo con $\varepsilon = 80.0$, para los cálculos usamos las bases optimizadas BSI y BSIV con sus respectivas funciones primitivas para cada sistema confinado de acuerdo al capítulo 4, recordando que la base BSIV fue diseñada para sistemas libres. Seleccionamos algunos átomos confinados por un dieléctrico continuo del capítulo 4 para el estudio de la entropía de Shannon. Dichos átomos son H, H^- , He, Li^+ , F^- y Na^+ .

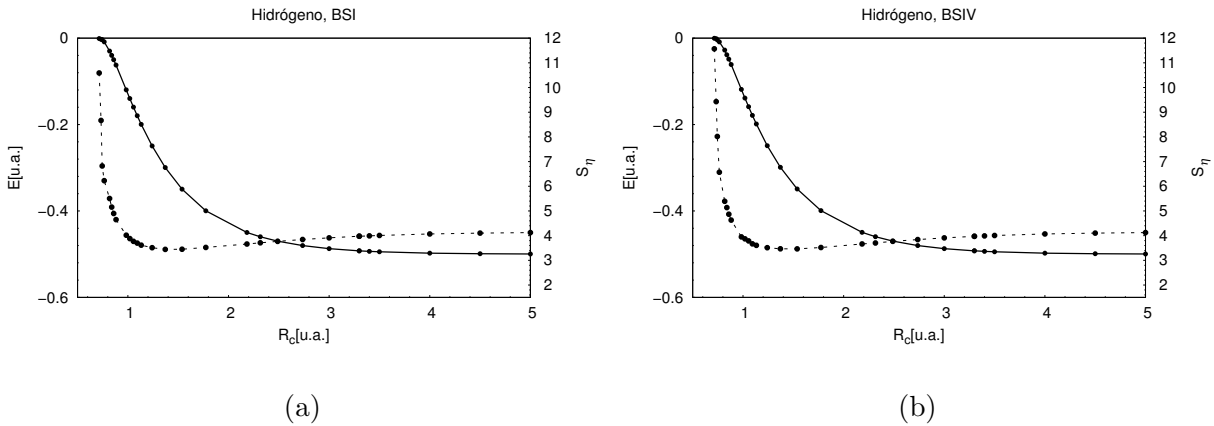


Figura 5.6: Energía orbital $1s$ (línea sólida negra) y entropía de Shannon (línea punteada) para el átomo de hidrógeno confinado por un dieléctrico con $\varepsilon = 80.0$. Los puntos representan los radios de confinamiento, R_c , las escalas verticales representan: lado derecho entropía de Shannon, S_η , y lado izquierdo energía orbital en unidades atómicas. a) base BSI y b) base BSIV.

Primero para el átomo de hidrógeno confinado por un dieléctrico, los resultados obtenidos por ambas bases de la energía orbital y entropía de Shannon, S_η , en distintos radios de

confinamiento, R_c , se reportan en la figura 5.6. En la figura mostramos el comportamiento de la energía orbital y entropía S_η cuando el radio de confinamiento se reduce. Aunque los resultados para la energía orbital (línea sólida negra) entre la base BSI (figura 5.6a) y base BSIV (figura 5.6b) son muy similares, resulta que la entropía S_η (línea punteada) tiene un comportamiento distinto cuando las energías orbitales que alcanzan la altura de barrera del dieléctrico, es decir, la base BSIV predice una mayor deslocalización de la densidad electrónica respecto a la base BSI (figura a). El mínimo de la entropía S_η se localiza en $R_c = 1.2 u.a.$ para ambas bases (figura 5.6a y 5.6b), es decir, la máxima localización de la densidad electrónica coinciden en el mismo radio R_c .

5.2.2. Átomos multielectrónicos

Se ha estudiado al átomo de hidrógeno confinado, ahora veremos la respuesta de la entropía de Shannon, S_η , para los átomos multielectrónicos confinados por un dieléctrico. Para ello partimos del átomo de helio, los resultados de la energía orbital del orbital más alto ocupado y la entropía de Shannon, S_η , se muestran en la figura 5.7. En esta figura se presenta el comportamiento de la energía orbital y S_η cuando el radio de confinamiento se reduce para las dos bases (BSI y BSIV). Es evidente que en la base BSIV (figura 5.7b) la entropía S_η (línea punteada) presenta un mínimo aproximadamente en un radio $R_c = 1.0 u.a.$ y para la base BSI (figura 5.7a) aproximadamente en un radio $R_c = 0.8 u.a.$. Dicho mínimo está asociado con la mayor localización de la densidad electrónica, observamos que la base BSIV (figura 5.7b) tiende a localizar más la densidad electrónica respecto a la base BSI (figura 5.7a), puesto que, los valores de la entropía S_η para la base BSIV son menores comparados con los obtenidos con la base BSI en dicho radio R_c donde se presenta el mínimo. Para la deslocalización de la densidad electrónica, observamos que la energía orbital (línea sólida negra) de la base BSIV (figura 5.7b) rebasa la altura de barrera del dieléctrico para radios R_c pequeños, en cambio la energía orbital para la base BSI (figura 5.7a) no alcanza la altura de barrera del dieléctrico. Por lo tanto, dado el comportamiento de la energía orbital, la respuesta de la entropía S_η es, para la base BSI predice que apenas la densidad electrónica se comienza a deslocalizar de manera suave y para la base BSIV nos indica que la densidad electrónica

ha sido localizada. Entonces la base BSIV no describe de manera correcta las propiedades electrónicas del sistema confinado por un dieléctrico.

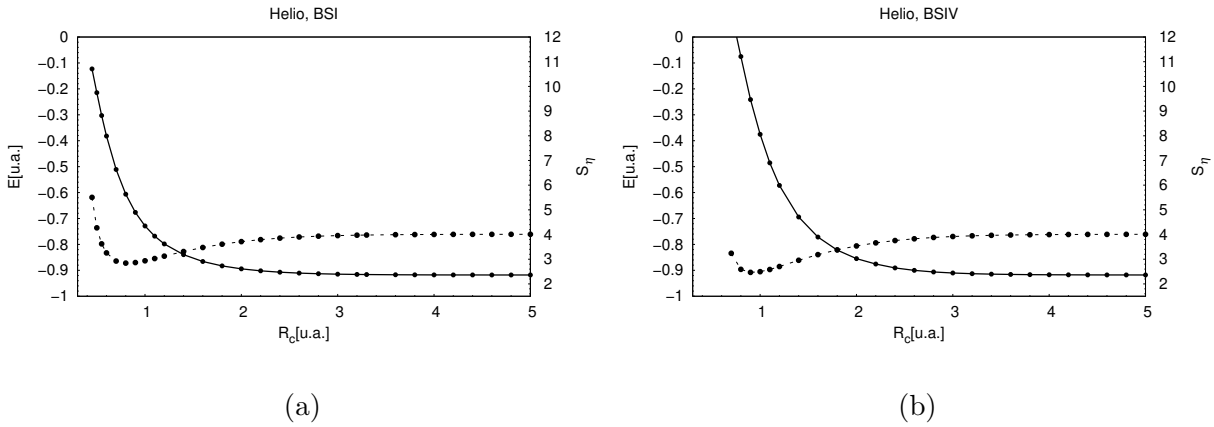


Figura 5.7: Energía orbital $1s$ (línea sólida negra) y entropía de Shannon (línea punteada) para el átomo de helio confinado por un dieléctrico con $\varepsilon = 80.0$. Los puntos representan los radios de confinamiento, R_c , las escalas verticales representan: lado derecho entropía de Shannon, S_η , y lado izquierdo energía orbital en unidades atómicas. a) datos obtenidos con la base BSI y b) con la base BSIV.

Para el átomo de H^- confinado por un dieléctrico observamos en el capítulo anterior (figura 4.4) que el comportamiento de la energía orbital $1s$ es distinto para la base BSI y BSIV cuando el radio de confinamiento, R_c , se reduce. Entonces ¿Qué información obtendríamos con la entropía de Shannon, S_η para describir dicho comportamiento en la energía orbital?, para ello los resultados de la energía orbital y entropía S_η se reportan en la figura 5.8. En esta figura presentamos el comportamiento de la energía orbital y entropía S_η cuando el radio R_c se reduce. Observamos que la base BSIV (figura 5.8b) la energía orbital (línea sólida negra) alcanza rápidamente la altura de barrera del dieléctrico en un radio $R_c = 4.2 u.a.$, pero algo muy importante que sucede con la entropía S_η (línea punteada) es que siempre los valores decrecen, lo cual indicaría que no exhibe ninguna deslocalización de la densidad electrónica aunque haya alcanzado la energía orbital la altura de barrera del dieléctrico. En cambio para la base BSI (figura 5.8a) la energía orbital y la entropía S_η siempre decrecen cuando el radio

de confinamiento se reduce, es decir, se localiza la densidad electrónica y la energía orbital nunca alcanza la altura de barrera del dieléctrico.

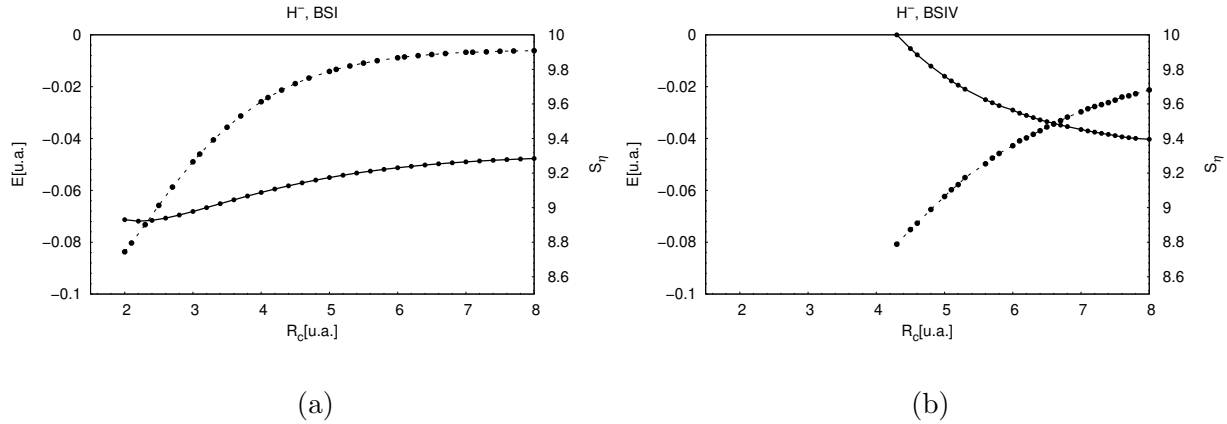


Figura 5.8: Energía orbital 1s (línea sólida negra) y entropía de Shannon (línea punteada) para el átomo de H^- confinado por un dieléctrico con $\varepsilon = 80.0$. Los puntos representan los radios de confinamiento, R_c , las escalas verticales representan: lado derecho entropía de Shannon, S_η , y lado izquierdo energía orbital en unidades atómicas. a) datos obtenidos con la base BSI y b) con la base BSIV.

Para el átomo de Li^+ , los resultados de la energía orbital 1s y entropía S_η se reportan en la figura 5.9. En la figura presentamos el comportamiento de la energía orbital y entropía S_η cuando el radio de confinamiento, R_c , se reduce. Observamos que presenta un comportamiento similar al átomo de He, puesto que, la base BSIV (figura 5.9b) siempre tiende a deslocalizar la densidad electrónica a diferencia de la base BSI (figura 5.9a) de acuerdo a la entropía S_η obtenida. En el caso de la energía orbital del orbital más alto ocupado (línea sólida negra) la base BSIV siempre alcanza la altura de barrera de potencial del dieléctrico para radios R_c pequeños a diferencia de la base BSI. Entonces no es recomendable el uso de una base BSIV diseñada para sistemas libres, puesto que, carece de información sobre la limitación espacial dando predicciones erróneas en las propiedades electrónicas del sistema.

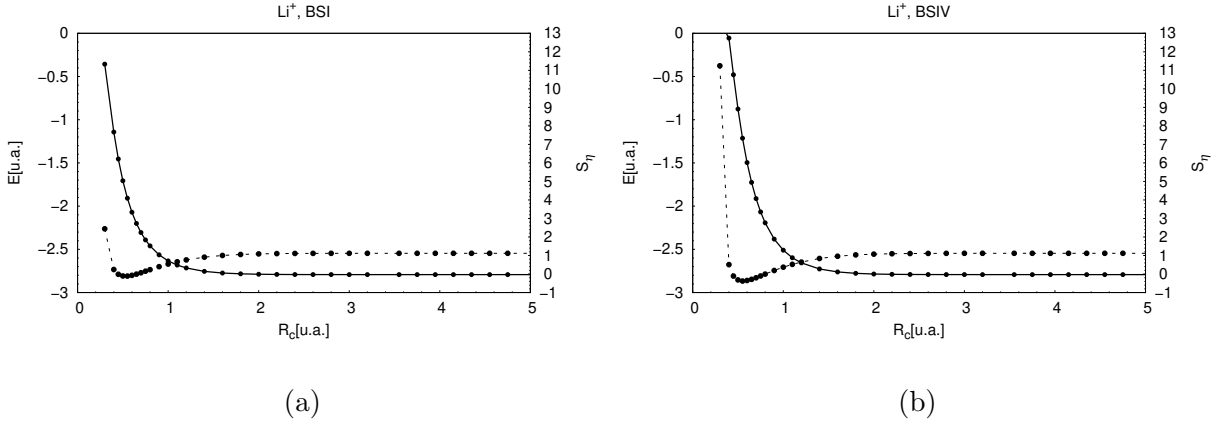


Figura 5.9: Energía orbital $1s$ (línea sólida negra) y entropía de Shannon (línea punteada) para el átomo de Li^+ confinado por un dieléctrico con $\varepsilon = 80.0$. Los puntos representan los radios de confinamiento, R_c , las escalas verticales representan: lado derecho entropía de Shannon, S_η , y lado izquierdo energía orbital en unidades atómicas. a) datos obtenidos con la base BSI y b) con la base BSIV.

Para el átomo de F^- confinado por un dieléctrico, reportamos los resultados de la entropía de Shannon, S_η y la energía orbital del orbital más alto ocupado ($2p$) en la figura 5.10. En la figura se presenta el comportamiento de la energía orbital y de la entropía S_η en función del radio de confinamiento, R_c se reduce. Observamos que para la base BSIV (figura 5.10b) la energía orbital (línea sólida negra) para un radio aproximadamente $R_c = 2.8 u.a.$ rebasa al altura de barrera del dieléctrico, es decir, la entropía S_η (línea punteada) tendría incrementar (mayor que el sistema libre) para poder predecir que la densidad electrónica se está deslocalizando del átomo, sin embargo la entropía S_η decrece dando como información que la densidad se localiza más cuando la energía orbital alcanza la altura de barrera del dieléctrico. En cambio para la base BSI (figura 5.10a) la energía orbital presenta un mínimo y a medida que se reduce el radio R_c la energía orbital incrementa y se encamina a alcanzar la altura de barrera, para poder alcanzar dicha altura de barrera en este caso tendríamos que tomar radios R_c menores a $0.8 u.a.$. Para esta base la entropía S_η decrece a medida que el radio R_c se reduce, indicándonos que la densidad electrónica se localiza más. Por lo tanto, la

base BSIV ya no predice de manera adecuada la localización-deslocalización de la densidad electrónica e incluso las energías orbitales.

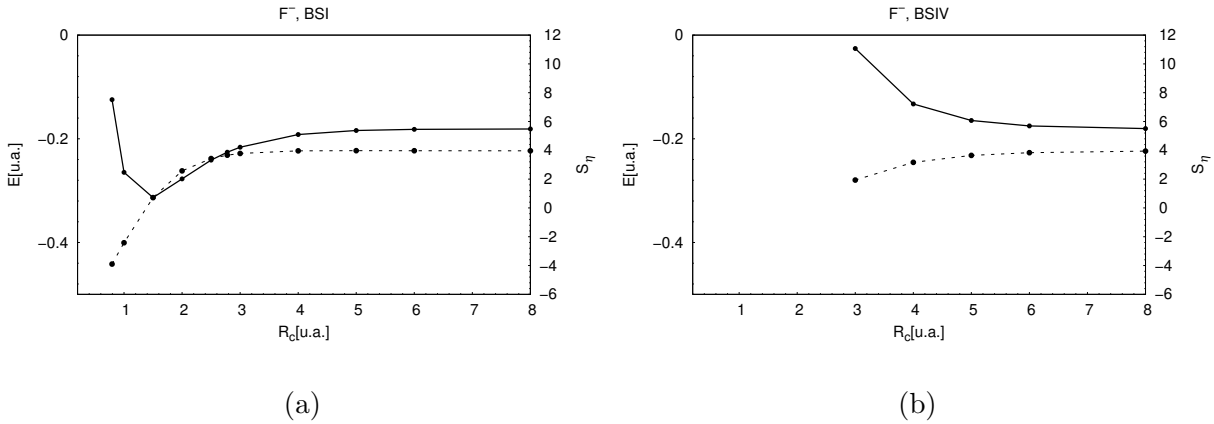


Figura 5.10: Energía orbital $2p$ (línea sólida negra) y entropía de Shannon (línea punteada) para el átomo de F^- confinado por un dieléctrico con $\epsilon = 80.0$. Los puntos representan los radios de confinamiento, R_c , las escalas verticales representan: lado derecho entropía de Shannon, S_η , y lado izquierdo energía orbital en unidades atómicas. a) datos obtenidos con la base BSI y b) con la base BSIV.

Ahora veremos el comportamiento de la energía orbital del orbital más alto ocupado $2p$ y de la entropía de Shannon, S_η , con ambas bases para el átomo de Na^+ confinado por un dieléctrico. Los resultados se presentan en la figura 5.11. En la figura se muestra el comportamiento de la energía orbital y de la entropía S_η cuando el radio de confinamiento, R_c , se reduce. Observamos para la base BSIV (figura 5.11b) la energía orbital (línea sólida negra) se incrementa rápidamente cuando el radio R_c es menor a $2.00 u.a.$, incluso la energía orbital tiende a rebasar la altura de barrera del dieléctrico, pero la entropía S_η (línea punteada) es incorrecta para este caso, puesto que, decrece haciendo una predicción de que la densidad electrónica se localiza más, cuando debería de haber una deslocalización de la densidad electrónica como se ha visto en muchos sistemas estudiados anteriormente. Para la base BSI (figura 5.11a) la energía orbital y la entropía S_η concuerdan muy bien, puesto que, la energía orbital incrementa de manera suave no alcanzando la altura de barrera del dieléctrico, por lo tanto, la entropía S_η decrece indicando que la densidad electrónica se está localizando más.

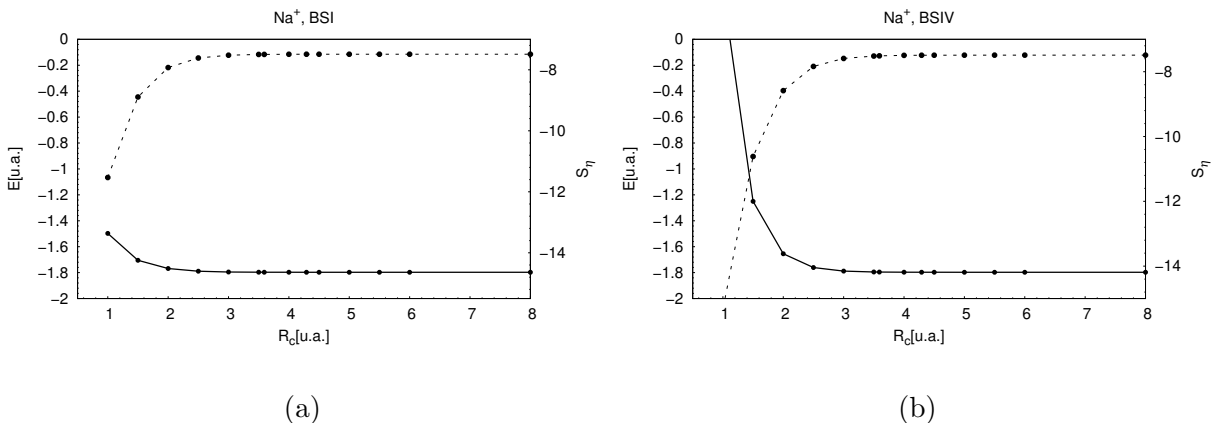


Figura 5.11: Energía orbital $2p$ (línea sólida negra) y entropía de Shannon (línea punteada) para el átomo de F^- confinado por un dieléctrico con $\varepsilon = 80.0$. Los puntos representan los radios de confinamiento, R_c , las escalas verticales representan: lado derecho entropía de Shannon, S_η , y lado izquierdo energía orbital en unidades atómicas. a) datos obtenidos con la base BSI y b) con la base BSIV.

En resumen, la base BSIV no puede seguir siendo usada en los modelos de solvatación continua, puesto que, se describe comportamientos de la energía orbital y entropía de Shannon totalmente erróneos. La base BSI ha sido propuesta como solución al confinamiento por un dieléctrico continuo en especial para una constante dieléctrica $\varepsilon = 80.0$, dado que, el comportamiento del potencial externo para $r \geq R_c$ es muy similar al potencial externo del confinamiento por un potencial finito como se explicó en el capítulo 4. Entonces la predicción de la deslocalización-localización de la densidad electrónica con la entropía de Shannon utilizando la base BSI debe de ser la correcta.

Capítulo 6

6.1. Conclusiones

Se ha dado solución al problema de átomos multielectrónicos confinados por un potencial finito mediante el uso de la metodología de Hartree-Fock en el contexto de Roothaan. Para ello se propuso un nuevo conjunto de funciones de base con el comportamiento asintótico correcto (base BSI), [51] dicha propuesta para la base fue tomada de la forma de la solución exacta para $r \geq R_c$ de átomo de hidrógeno confinado por un potencial finito obtenida por E. Ley Koo y S. Rubinstein.[50] Para este confinamiento, encontramos comportamientos en las energías orbitales y totales muy distintos a los predichos por átomos confinados por un potencial infinito. Es importante mencionar que el confinamiento de átomos por un potencial finito es más representativo para aproximar a un sistema real, puesto que, la densidad electrónica del átomo puede penetrar al potencial. En cambio el confinamiento por un potencial infinito no permite que la densidad electrónica del átomo penetre a la barrera de potencial y como consecuencia este tipo de confinamiento no puede representar a un sistema real.

Para el confinamiento de átomos por un potencial finito resuelto con Hartree-Fock, la densidad electrónica puede localizarse o deslocalizarse, proponiendo a la entropía de Shannon como un indicador en este proceso. En el caso del confinamiento por un potencial infinito,

para cualquier átomo la respuesta de la entropía S_η es decrecer a medida que el radio R_c se reduce, es decir, este tipo de confinamiento siempre localiza la densidad electrónica.[85]

En el confinamiento de átomos multieletrónicos por un dieléctrico continuo (con $\varepsilon = 80.0$) resuelto con HF, y las bases BSI (nuestra propuesta) y BSIV (base diseñada para sistemas libres), ha sido realizado con la intención de dar a conocer que efecto tiene usar una base BSI y una base BSIV. Recordando que se uso la base BSI, debido a que, el potencial externo para el confinamiento por un dieléctrico cuando $\varepsilon = 80.0$ (ecuación 4.4) tiene un comportamiento muy similar al potencial externo del confinamiento por un potencial finito con U_0 (ecuación 3.1). Se observó que la base BSIV subestima la energía orbital y total con respecto a la base BSI cuando el radio R_c se reduce. Además la base que representó la propuesta de Zorrilla et al. (base BSIII) [14] no es la propuesta adecuada para representar un sistema limitado espacialmente por un solvente, puesto que, se trata de un confinamiento por un potencial infinito.

El estudio de la entropía de Shannon, S_η , para los átomos confinados por un dieléctrico con el uso de las funciones de base BSI y BSIV, muestra que la base BSIV falla en la predicción de la localización-deslocalización de la densidad electrónica, puesto que, en algunos casos que estudiamos esta base predice valores mayores de entropía S_η con respecto a la base BSI, indicando que el átomo deslocaliza más rápido la densidad electrónica para radios R_c pequeños. Incluso la base BSIV falla para algunos sistemas, cuando la energía del orbital más alto ocupado alcanza la altura de barrera del dieléctrico, la entropía S_η decrece indicando una localización de la densidad electrónica en lugar de una deslocalización. Se ha observado para todos los sistemas estudiados con la base BSI, la energía orbital del orbital más alto ocupado tiende a acercarse a la altura de barrera del dieléctrico y como respuesta a esto la entropía S_η se incrementa indicando que la densidad electrónica se deslocaliza. Por lo tanto, la base BSIV reporta resultados erróneos, debido a que, no está presente la limitación espacial en la base.

Por lo tanto se debe tener una base con el comportamiento asintótico adecuado para describir de forma correcta las propiedades electrónicas del sistema confinado. Además evitar el uso de bases diseñadas para sistemas libres en los modelos de solvente continuo, dado que,

subestima la energía (orbital y total), y por otro lado falla en la predicción de la deslocalización-localización de la densidad electrónica de acuerdo a la entropía de Shannon.

6.2. Perspectivas

Toda la metodología de Hartree-Fock (HF) y Kohn-Sham (KS), ha sido implementada en el código MEXICA-C para los átomos confinados por un potencial finito y un dieléctrico con la propuesta de base BSI. Casos específicos donde no se han explorado estos temas:

1) Confinamiento por un potencial finito.

- Implementar para KS más funcionales de intercambio y correlación, en específico para el estudio de sistemas con espín polarizado.
- Implementar la teoría Møller-Plesset a segundo orden de perturbación (MP2) para poder estimar la energía de correlación en la energía de HF.

2) Confinamiento por un dieléctrico continuo.

- Considerar la polarización del medio en el confinamiento para realizar un estudio más profundo del comportamiento de la base BSI, y así poder analizar que fallas tiene la base diseñada para sistemas libres en los modelos de solvente continuo (en específico sistemas cargados). Además aplicar la teoría de MP2 para involucrar la energía de correlación en la energía de HF.
- Al considerar la polarización del medio en el confinamiento también se puede hacer un estudio usando la metodología de KS y ver qué efecto tienen los funcionales de intercambio y correlación en el sistema confinado.

El modelo de solvente continuo que utiliza las funciones de base de sistemas libres para cálculos de energías de solvatación de átomos y moléculas, tiene que ser reconsiderado en proponer bases que contengan la limitación espacial del sistema y dicha base debe de ser optimizada.

Es importante decir la propuesta del hamiltoniano que se utiliza en los modelos de solvente continuo es incorrecto, debido a que, el hamiltoniano utilizado en dichos modelos es de la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{int},$$

donde \hat{H}_0 es el hamiltoniano electrónico en fase gas y \hat{V}_{int} es potencial de interacción entre soluto-solvente. En esta propuesta de hamiltoniano simplemente adicionan el potencial de interacción soluto-solvente \hat{V}_{int} , el cual es resuelto a través de la electrostática clásica. Resulta ser que se pierde información de la limitación espacial en el hamiltoniano completo \hat{H} .

6.3. Productos realizados en este proyecto

2017	M. Rodriguez-Bautista, R. Vargas, N. Aquino, J. Garza. Electron-density delocalization in many-electron atoms confined by penetrable walls: A Hartree-Fock study. <i>International Journal of Quantum Chemistry</i> e25571 2017.
2016	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. <i>Theoretical Chemistry Accounts</i> . 135 207 (2016).
2015	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. <i>The Journal of Chemical Physics</i> . 143 034103 (2015).
2015	Participación en la XV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, presentación del trabajo <i>El modelo de solvente continuo visto como un confinamiento espacial</i> en modalidad oral.
2015	Participación en la XIV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, presentación del trabajo <i>Método de Hartree-Fock aplicado a átomos confinados por un potencial finito</i> en modalidad de poster.
2015	Participación en el VI Taller de Modelación Matemática y Computacional.
2015	Estancia en la Tercera Escuela de Química Computacional en las Américas.
2015	Curso en la Primera Escuela Mexicana de Fisicoquímica Teórica: Programando sobre tarjetas gráficas.
2015	Participación en la XXV Escuela Nacional de Optimización y Análisis Numérico (ENOAN). Presentación del trabajo <i>Método de Hartree-Fock aplicado a átomos confinados por un potencial finito</i> en modalidad de poster.
2014	Estancia en el Institute of Fundamental Technological Research Polish Academy of Sciences (IPPT PAN).

2014	Participación en el 5o. Taller de Dinámica y Estructura de la Materia, Presentación del trabajo <i>Método de Hartree-Fock aplicado a átomos confinados por un potencial finito: Átomo de hidrógeno como caso de calibración del método</i> en modalidad oral.
2013	Asistencia en la XII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica.

Apéndice A

Artículos

Roothaan's approach to solve the Hartree-Fock equations for atoms confined by soft walls: Basis set with correct asymptotic behavior

Mariano Rodriguez-Bautista, Cecilia Díaz-García, Alejandra M. Navarrete-López, Rubicelia Vargas, and Jorge Garza^{a)}

Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa C. P. 09340, México D. F., México

(Received 23 May 2015; accepted 1 July 2015; published online 15 July 2015)

In this report, we use a new basis set for Hartree-Fock calculations related to many-electron atoms confined by soft walls. One- and two-electron integrals were programmed in a code based in parallel programming techniques. The results obtained with this proposal for hydrogen and helium atoms were contrasted with other proposals to study just one and two electron confined atoms, where we have reproduced or improved the results previously reported. Usually, an atom enclosed by hard walls has been used as a model to study confinement effects on orbital energies, the main conclusion reached by this model is that orbital energies always go up when the confinement radius is reduced. However, such an observation is not necessarily valid for atoms confined by penetrable walls. The main reason behind this result is that for atoms with large polarizability, like beryllium or potassium, external orbitals are delocalized when the confinement is imposed and consequently, the internal orbitals behave as if they were in an ionized atom. Naturally, the shell structure of these atoms is modified drastically when they are confined. The delocalization was an argument proposed for atoms confined by hard walls, but it was never verified. In this work, the confinement imposed by soft walls allows to analyze the delocalization concept in many-electron atoms. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4926657>]

I. INTRODUCTION

Spatial restrictions are involved in many chemical and physical events; such restrictions are imposed by environmental effects, for example, atoms or molecules trapped by fullerenes, crystals, liquids or matrix hosts.¹⁻⁶ For years, the confinement has been mainly related to the solid phase. However, an electronic system also can be spatially delimited by a liquid phase, in particular, for systems where the solute exists within a small portion of a solvent.⁷⁻¹³ In fact, the continuous solvent model, with its variants, is representative of a confined system. Confinement models are quite important because sometimes it is relevant to know environment effects on the electronic structure of atoms and molecules. In particular, atoms have been the main target of such studies. Naturally, the confinement modeling must be designed carefully in order to represent all effects involved within the system. We can say that the pioneers on this topic were Michels *et al.* since they simulated the pressure of one hydrogen atom confined by a sphere with walls of infinite potential.¹⁴ From that report, there are many studies around atoms confined by rigid walls,^{15,16} by using wave function techniques¹⁷⁻²² or the density functional theory.²³ These studies have reported total energies (TEs), orbital crossings, polarizabilities, shell structure, pressure, and ionization potentials.

Although the confinement imposed by rigid walls has given insight about the electronic behavior of atoms under spatial restrictions, it is well recognized that this model does

not represent a common physical situation. In particular, the confinement imposed by walls with an infinite potential certainly does not represent an impurity immersed in a crystal. For this reason, potentials with soft walls are most suitable for these models.²⁴⁻²⁶

One important study related to atoms confined by penetrable walls was reported by Ley-Koo and Rubinstein.²⁷ In that work, Ley-Koo and Rubinstein solved exactly the hydrogen atom confined by a spherical box with soft walls, i.e., one finite potential represented by

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < R_c, \\ U_0 & r \geq R_c, \end{cases} \quad (1)$$

where R_c is the confinement radius, Z the atomic number, and U_0 one constant potential. The most important result, in that work, is the exact solution for the Schrödinger equation for this system

$$R_{\nu l}(r) = \begin{cases} A_{\nu l} r^l \sum_{s=0}^{\infty} c_s^{(l)} r^s & r < R_c, \\ B_{\nu l} r^{-l-1} e^{-r} f_l(r) & r \geq R_c. \end{cases} \quad (2)$$

With this result, we can see the correct asymptotic behavior exhibited by the wave function. Thus, this behavior must be a requirement on any approximation to the wave function of an atom confined by soft walls.²⁵ Evidently, the main difference between an infinite potential and a finite potential stems from the asymptotic behavior on the wave

^{a)}Electronic mail: jgo@xanum.uam.mx

function, because the wave function associated to soft walls has the opportunity to penetrate the potential. Unfortunately, the reports related to finite potentials where one can see total or orbital energies are mainly related to one- or two-electron atoms.^{24,25} For many-electron atoms confined by soft walls, the Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker (TFDW)²⁸⁻³¹ method has been employed to report total energies in one systematic way.³² However, limitations involved with that method have been well-recognized.³³ Thus, we consider that it is important to develop one code to study many-electron atoms under this kind of confinement, with good accuracy and with the possibility to obtain better approximations, for example, using the Hartree-Fock method as a starting point, we can apply techniques to estimate the correlation energy and improve the wave function.³⁴

The aim of this work is the solution of the Hartree-Fock equations for atoms confined by spherical walls with finite potential by using a basis set with correct asymptotic behavior and show the impact of this kind of confinement on the electronic structure of many-electron atoms. The implementation presented in this work is under the Roothaan's approach, for restricted-Hartree-Fock (RHF) and unrestricted-Hartree-Fock (UHF) methods, following the work related to the MEXICA-C code,^{19,21,22} which is based on OpenMP³⁵ and CUDA^{36,37} parallel programming techniques.

II. METHODOLOGY

A. Roothaan's approach for atoms confined by a sphere of finite potential

The electronic structure of atoms and molecules can be studied by the Hartree-Fock method. In this method, the wave function is represented by one Slater determinant and consequently, the energy has the expression³⁴

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (3)$$

with

$$h_{ii} = \int d\vec{x} \chi_i^*(\vec{x}) \hat{h}(\vec{r}) \chi_i(\vec{x}), \quad (4)$$

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}), \quad (5)$$

$$J_{ij} = \int \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_2), \quad (6)$$

$$K_{ij} = \int \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_i(\vec{x}_2). \quad (7)$$

In these equations, $\chi(\vec{x})$ represents one spin-orbital, which is the product of the spatial part $\psi(\vec{r})$ and the spin contribution $\sigma(\omega) = \alpha(\omega)$ or $\beta(\omega)$. In this work, the external potential, $v(\vec{r})$, is given by Equation (1).

The spin-orbitals used in Equation (3) are those that satisfy the Hartree-Fock equations that in their canonical form are given by

$$f(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_1) = \epsilon_j \chi_j(\vec{x}_1). \quad (8)$$

The expressions for these equations depend on the spin symmetry. For example, if we have a closed-shell system, then

$$f(\vec{r}_1) = \hat{h}(\vec{r}_1) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} (2J_a(\vec{r}_1) - K_a(\vec{r}_1)), \quad (9)$$

$$J_a(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_1) = \int d\vec{r}_2 \frac{\psi_a^*(\vec{r}_2) \psi_a(\vec{r}_2)}{r_{12}} \psi_i(\vec{r}_1), \quad (10)$$

$$K_a(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_1) = \left[\int d\vec{r}_2 \frac{\psi_a^*(\vec{r}_2) \psi_i(\vec{r}_2)}{r_{12}} \psi_a(\vec{r}_1) \right]. \quad (11)$$

Within the Roothaan's approach, the orbitals are written as a linear combination of K functions ϕ_μ ,

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K c_\mu^i \phi_\mu(\vec{r}), \quad (12)$$

where the coefficients c_μ are obtained from the solution of the generalized eigenvalue problem

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (13)$$

This expression is obtained when Equation (12) is inserted in Equation (8), and the resulting equation is multiplied by one function of the basis set. Finally, the result is integrated over the whole space.

B. New basis set to represent Hartree-Fock orbitals

For one spherical confinement, the most appropriate form to represent one function within the basis set is

$$\phi_\mu(\vec{r}) = Y_{l_\mu, m_\mu}(\Omega) f_\mu(r). \quad (14)$$

The main contribution of this report is the form of f_μ . Thus, we will discuss the implementation of the Hartree-Fock equations when three different basis sets are used:

- Basis set I (BSI). Slater type orbitals modified with the correct asymptotic behavior. In this case, we use the form proposed by Ley-Koo and Rubinstein²⁷ for the external part of each function in the basis set,

$$f_\mu(r) = \begin{cases} f^-(r) = N_\mu^- r^{n_\mu-1} e^{-\zeta_\mu r} & r < R_c, \\ f^+(r) = N_\mu^+ r^{-l_\mu-1} e^{-\alpha_\mu r} & r \geq R_c. \end{cases} \quad (15)$$

- Basis set II (BSII). Slater type orbitals modified with the correct asymptotic behavior and one auxiliary function in the inner region,

$$f_\mu(r) = \begin{cases} f^-(r) = N_\mu^- r^{n_\mu-1} e^{-\zeta_\mu r} (R_c - \gamma r) & r < R_c, \\ f^+(r) = N_\mu^+ r^{-l_\mu-1} e^{-\alpha_\mu r} & r \geq R_c. \end{cases} \quad (16)$$

This basis set is very similar than that of BSI, except that it contains an auxiliary function proposed by Marín and Cruz for the helium atom.²⁵

- Basis set III (BSIII). Slater type orbitals with a cutoff radial function

$$f_\mu(r) = N_\mu r^{n_\mu-1} e^{-\zeta_\mu r} \left(1 - \frac{r}{R_c} \right). \quad (17)$$

This basis set function has been used to confine atoms under walls with infinite potential,^{17,19} and this is used just for a comparative purpose.

In principle, the parameters ζ , α , and γ must be optimized for each confinement radius and each U_0 . For BSI and BSII, the continuity on R_c is ensured by imposing

$$f^-(r = R_c) = f^+(r = R_c) \quad (18)$$

and

$$\frac{1}{f^-} \frac{df^-}{dr} \Big|_{r=R_c} = \frac{1}{f^+} \frac{df^+}{dr} \Big|_{r=R_c}. \quad (19)$$

From the first condition, a relationship between N^+ and N^- is obtained. For BSI,

$$N_\mu^- = N_\mu^+ R_c^{-(l_\mu+n_\mu)} e^{R_c(\zeta_\mu-\alpha_\mu)}, \quad (20)$$

and for BSII,

$$N_\mu^- = \frac{N_\mu^+ R_c^{-(l_\mu+n_\mu+1)} e^{R_c(\zeta_\mu-\alpha_\mu)}}{1-\gamma}. \quad (21)$$

From the second condition, it is obtained a relationship between the exponents. For BSI,

$$\alpha_\mu = \zeta_\mu - \frac{(n_\mu + l_\mu)}{R_c}, \quad (22)$$

and for BSII,

$$\alpha_\mu = \zeta_\mu - \frac{(n_\mu + l_\mu)}{R_c} + \frac{\gamma}{R_c(1-\gamma)}. \quad (23)$$

In essence, we must optimize one parameter for BSI (ζ) and two parameters for BSII (ζ and γ), for each function in the basis set.

As one example, we present the overlap integral when BSII is used,

$$S_{\mu\nu} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \int_0^\infty dr r^2 f_\mu f_\nu, \quad (24)$$

and from Eq. (16),

$$S_{\mu\nu} = \Delta_{\mu\nu} \left[N_\mu^- N_\nu^- \int_0^{R_c} dr r^{n_\mu+n_\nu} e^{-(\zeta_\mu+\zeta_\nu)r} (R_c - \gamma r)^2 + N_\mu^+ N_\nu^+ \int_{R_c}^\infty dr r^{-(l_\mu+l_\nu)} e^{-(\alpha_\mu+\alpha_\nu)r} \right], \quad (25)$$

with $\Delta_{\mu\nu} = \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu}$. From this equation, it is clear we need to evaluate integrals of the form

$$I_1(a, b, R_c) = \int_0^{R_c} dr r^a e^{-br} \quad (26)$$

and

$$I_2(a, b, R_c) = \int_{R_c}^\infty dr r^{-a} e^{-br}. \quad (27)$$

These integrals are related to the Gamma function, $\Gamma(s)$, and the incomplete Gamma function, $\Gamma(s, x)$.

The integral in Equation (26) is the same than that found for atoms confined by rigid walls, which gives as the result

$$I_1(a, b, R_c) = \frac{a!}{b^{a+1}} \left(1 - e^{-bR_c} \sum_{n=0}^a \frac{b^n R_c^n}{n!} \right) \quad (28)$$

or

$$I_1(a, b, R_c) = \frac{1}{b^{a+1}} (\Gamma(1+a) - \Gamma(1+a, bR_c)). \quad (29)$$

The integral in Equation (27) is obtained from

$$I_2(a, b, R_c) = e^{-bR_c} \sum_{i=1}^{a-1} \frac{(-1)^{i-1} b^{i-1} (a-1-i)!}{R_c^{a-i} (a-1)!} + \frac{(-1)^{a-1} b^{a-1}}{(a-1)!} \Gamma(0, bR_c). \quad (30)$$

The last term of this integral has not an analytic expression. In our case, a Gauss quadrature with 7 points was used to evaluate numerically it. Thus, we have evaluated all integrals involved with nuclear-electron interaction, kinetic energy, and two-electron interaction. For two-electron integrals, the contribution from R_c to ∞ was not considered. In this way, we have followed the same procedure than Gorecki and Byers Brown.²⁴

Clearly, there are bounds over the variational parameters, $\zeta > 0$, $\alpha > 0$, and $0 < \gamma < 1$. Hence, Equations (22) and (23) impose the restriction

$$\zeta_\mu > \frac{(n_\mu + l_\mu)}{R_c}, \quad (31)$$

for BSI, and

$$\zeta_\mu > \frac{(n_\mu + l_\mu)}{R_c} - \frac{\gamma}{R_c(1-\gamma)} \quad (32)$$

for BSII.

In our code, for a confinement radius R_c , the total energy is computed for two values of γ : 1.0×10^{-09} and 9.5×10^{-01} . On each value of γ , one set of ζ exponents is given (which determines the set of α exponents), such a set of ζ exponents is optimized by moving each exponent such that the energy does not present changes bigger than 1×10^{-07} . These two initial points allow to determine γ by applying the bisection method with a tolerance of 1×10^{-03} . In summary, γ and the sets of exponents ζ and α are optimized for each R_c . It is evident that the exponent's optimization is the most demanding part of our procedure, as it has been already mentioned for atoms confined by rigid walls.³⁸ However, for the BSII basis set, the optimization of γ demands a large computation time because for each value of it, the exponents must be optimized too. The distribution of the work involved within the self-consistent field process was made by the MEXICA-C code.¹⁹

III. RESULTS

In this report, we are presenting one solution of the Hartree-Fock equations when one atom is confined by a sphere with finite potential, and consequently, we want to compare our results with some previously reported by other authors. We also present hitherto unpublished results. For this purpose, results for hydrogen and helium atoms are compared with other techniques.^{24,25,27} Additionally, beryllium, neon, and potassium are atoms where we have not found results related to confinement imposed by soft walls. As starting point of the optimization process for γ and ζ of each function, we use the basis set published by Bunge *et al.*³⁹

TABLE I. Total energy, in Rydbergs, for hydrogen atom by using three different basis sets. The confinement radius (R_c) is reported in atomic units.

R_c	$U_0 = 0$				$U_0 = 4$				$U_0 = 10$			
	BSI	BSII	BSIII	Exact	R_c	BSI	BSII	Exact	R_c	BSI	BSII	Exact
0.722 88	0.0001	0.0001	11.9110	0.0000	0.470 07	4.0002	4.0001	4.0000	0.356 70	10.0003	10.0001	10.0000
0.831 55	-0.0617	-0.0625	8.1728	-0.0625	0.507 46	3.9253	3.9212	3.9212	0.429 45	9.2140	9.1829	9.1827
0.850 89	-0.0807	-0.0816	7.6638	-0.0816	0.524 80	3.8509	3.8447	3.8447	0.505 02	7.7811	7.7163	7.7160
0.962 40	-0.2048	-0.2066	5.3470	-0.2066	0.591 79	3.4445	3.4294	3.4294	0.738 48	4.1932	4.0004	4.0000
1.000 00	-0.2479	-0.2500	4.7498	-0.2500	0.682 61	2.8041	2.7778	2.7778	1.039 94	1.8352	1.5626	1.5625
1.259 21	-0.5069	-0.5102	2.0989	-0.5102	0.794 65	2.0806	2.0409	2.0408	1.559 82	0.1890	-0.0494	-0.0494
1.438 31	-0.6364	-0.6400	1.1213	-0.6400	1.007 91	1.0705	1.0000	1.0000	2.244 85	-0.5468	-0.6944	-0.6944
2.049 18	-0.8694	-0.8734	-0.3103	-0.8734	1.547 09	-0.1568	-0.2500	-0.2500	3.018 93	-0.8306	-0.9070	-0.9070
2.518 47	-0.9394	-0.9426	-0.6793	-0.9426	1.991 33	-0.5615	-0.6400	-0.6400	3.596 04	-0.9168	-0.9612	-0.9612
3.154 12	-0.9785	-0.9803	-0.8797	-0.9803	2.456 88	-0.7685	-0.8264	-0.8264	4.368 43	-0.9682	-0.9881	-0.9881
3.452 03	-0.9868	-0.9881	-0.9233	-0.9881	3.002 90	-0.8874	-0.9245	-0.9246	5.063 34	-0.9871	-0.9960	-0.9960
4.088 89	-0.9954	-0.9960	-0.9707	-0.9960	3.440 41	-0.9364	-0.9612	-0.9612	5.493 60	-0.9928	-0.9980	-0.9980
4.879 24	-0.9988	-0.9990	-0.9913	-0.9990	4.026 95	-0.9706	-0.9842	-0.9842				
5.778 27	-0.9998	-0.9998	-0.9979	-0.9998	4.468 20	-0.9838	-0.9920	-0.9920				
					4.904 02	-0.9911	-0.9960	-0.9960				
					5.756 69	-0.9974	-0.9990	-0.9990				

A. Hydrogen atom

For this atom, we have used two functions in the basis set; both functions are 1s and the main difference between them is the corresponding exponent. Naturally, both exponents were optimized for BSI, BSII, and BSIII. The results obtained with these basis sets are presented in Table I, and they are compared with those obtained by Ley-Koo and Rubinstein.²⁷ Just in this case, Rydbergs are the energy units to be used, in order to compare with the original report. From this table, it is evident that the basis set BSIII increases notably the total energy on the system when the confinement radius is reduced. We must bear in mind that this basis set is used to modeling the confinement imposed by walls with infinite potential; therefore, this potential increase rapidly the energy of the atom with respect to penetrable walls. The auxiliary function in BSII is the second

point to be mentioned from Table I since without this function, it is impossible to reach the values reported by Ley-Koo and Rubinstein for many confinement radii. The biggest difference among BSII results and the exact ones are present for very small confinement radii; however, in the worst case, we are obtaining errors on the fourth figure.

B. Helium atom

For this system, we use four functions in the basis set (1s2s2s3s), in a similar way to the basis set designed by Bunge *et al.*³⁹ In Table II, we are reporting the TE found by our three basis sets, in this table, we also are including the energy difference between the confined and non-confined atom (Δ SCF). From this table, we see that the basis set BSIII exhibits the same

TABLE II. Total energy for helium atom confined by two soft walls, $U_0 = 0.0$ a.u. and $U_0 = 10.0$ a.u. The calculations were done with three different basis sets, BSI, BSII, and BSIII (see text). Δ SCF = $E_{\text{confined}} - E_{\text{free}}$. All quantities are in atomic units.

R_c	$U_0 = 0$							$U_0 = 10$			
	BSI		BSII		BSIII		Reference ^a	BSI	BSII	BSII ^b	Reference ^c
	TE	Δ SCF	TE	Δ SCF	TE	Δ SCF	TE	TE			
0.5	-0.6405	2.2212	-0.6408	2.2209	22.7912	25.6529	-0.2412	4.2341	4.2233	4.2233	4.6722
1.0	-2.3469	0.5148	-2.3476	0.5141	1.0613	3.9230	-2.0522	-1.1722	-1.1871	-1.1871	-1.4621
1.5	-2.7288	0.1329	-2.7298	0.1319	-1.8623	0.9994	-2.5086	-2.3582	-2.3811	-2.3811	-2.4201
2.0	-2.8247	0.0370	-2.8254	0.0363	-2.5624	0.2993	-2.6184	-2.6977	-2.7116	-2.7116	-2.6179
		(0.0362)		(0.0362)		(0.0362)					
3.0	-2.8587	0.0030	-2.8588	0.0029	-2.8306	0.0311	-2.7579	-2.8430	-2.8462	-2.8461	-2.7579
		(0.0029)		(0.0029)		(0.0029)					
4.0	-2.8614	0.0003	-2.8615	0.0002	-2.8583	0.0034	-2.8054	-2.8587	-2.8602	-2.8601	-2.8054
		(0.0002)		(0.0002)		(0.0002)					
6.0	-2.8617	0.0000	-2.8617	0.0000	-2.8614	0.0003	-2.8341	-2.8616	-2.8617	-2.8617	-2.8341
∞	-2.8617	...	-2.8617	...	-2.8617	-2.8617	-2.8617	-2.8617	...

^aMarín and Cruz.²⁵^bThis basis set uses 7 primitive functions: 1s1s1s2s2s3s4s.^cMarín and Cruz.²⁵

behavior than in the hydrogen atom. This basis set increases dramatically the total energy when the confinement radius is reduced. Even when $U_0 = 10.0$ atomic units (a.u.), the basis set BSIII predicts higher energies with regard to basis sets that contain the correct asymptotic behavior.

The report of Marín and Cruz²⁵ is the reference where we have found total energies for helium atom confined by soft walls; no other report with this information is available in the literature. For that reason, we have included these numbers in Table II. By contrasting the results obtained by our approach with those obtained by Marín and Cruz, we found that for $U_0 = 0.0$ a.u., the basis sets BSI and BSII predict total energies lower than those reported by these authors. Precisely, for this atom and for $U_0 = 0.0$ a.u., Gorecki and Byers Brown²⁴ reported Δ SCF for some confinement radii, and these results are reported in the same table in parenthesis. By using these numbers as reference, it is clear that the auxiliary function in basis set BSII gives quite similar results than those predicted by Gorecki and Byers Brown. When we apply our approach for $U_0 = 10.0$ a.u., two results (for $R_c = 1.0, 1.5$ a.u.) obtained by the basis sets BSI and BSII are higher than those predicted by Marín and Cruz; for that reason, we used a bigger BSII basis set (1s1s1s2s2s3s4s). Clearly in Table II, the results do not change when 4 or 7 primitive functions are used in BSII. These results are strange because for $R_c = 0.5$ a.u. and $R_c \geq 1.5$ a.u.; our approach predicts total energies much deeper than those obtained by Marín and Cruz.²⁵ In summary, our approach is giving total energies, which compare quite well with other reports and in general; except for two confinement radii, this is giving better predictions.

The $1s$ orbital energy for the confined helium atom is reported in Table III, and the Kato cusp condition (KCC)⁴⁰

$$-\frac{\rho'(0)}{2Z\rho(0)} = 1, \quad (33)$$

also is reported in Table III. From Table II, we can say, in general, that the basis sets BSI and BSII predict similar total energies. The same conclusion is obtained from Table III when the $1s$ orbital energy is compared between both basis sets. However, when the KCC is contrasted between both basis sets, it is evident that they are giving different predictions, in particular, for small confinement radii. Hence, the basis set

with the auxiliary function (BSII) satisfies the KCC for any confinement radius and any U_0 . From this table, we can appreciate the confinement region ($R_c < 1.5$ and $U_0 = 10.0$ a.u.) where the highest occupied atomic orbital becomes positive, interpreting it as one ionization of this atom; precisely in this region, we found discrepancies between BSI and BSII with respect to the TE reported by Marín and Cruz.

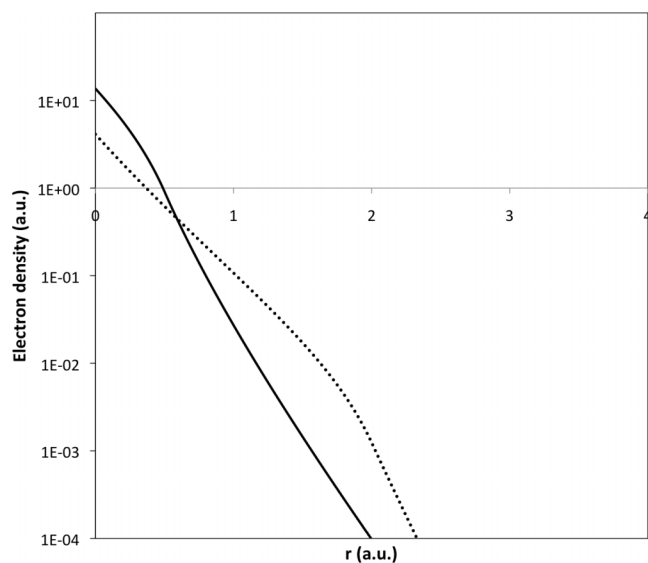
By the nature of the basis sets proposed in this work, we expect a different behavior of the electron density of a confined atom with respect to a free atom. In Figures 1 and 2, we present the electron density, and the negative of its first derivative, for helium atom confined by soft walls, $U_0 = 10.0$ a.u. and $U_0 = 0.0$ a.u., respectively, with two confinement radii, $R_c = 0.5$ a.u. and $R_c = 2.0$ a.u. In both figures, a logarithm scale was used for the vertical axis. From Figure 1, the electron density and its derivative exhibit a breaking point right at R_c , such a behavior is more pronounced for large U_0 values. In fact, for small U_0 , this behavior is not so evident, in particular, for the electron density (see Figure 2). This topic needs a deeper analysis because depending on R_c , the asymptotic behavior of the electron density is different, and we know its connection with the ionization potential.⁴¹ Naturally, such an analysis is out of the scope of this report.

C. Neon atom

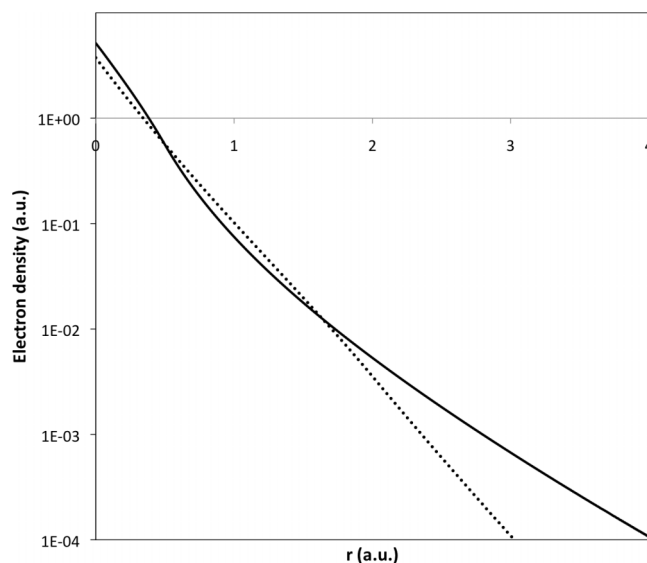
The results obtained for this atom are reported in Table IV where the TFDW results also are included. For this case, BSI is giving almost the same total energies than BSII. In fact, orbital energies obtained by BSI also are quite similar than those obtained by the BSII basis set. This result suggests that the auxiliary function in Equation (16) is important for helium but not for neon. When our results are contrasted with those obtained by the TFDW method, it is evident that we are predicting lower energies, in particular, for small confinement radii. From these results, we conclude that the TFDW method overestimates confinement effects. Analyzing orbital energies, we can see that at $R_c = 1.6$ a.u., the orbital energy $2p$ is still trapped by the effective potential (its value is negative), although eventually it will be zero or positive for very small confinement radii. It is worth noting that this behavior is not followed by the $2s$ orbital since at $R_c = 1.60$ a.u., this orbital

TABLE III. Orbital energy ϵ_{1s} and Kato cusp condition (KCC) for the helium atom confined by two different soft walls. BSI and BSII represent different basis sets, see Equations (15) and (16). All quantities are in atomic units.

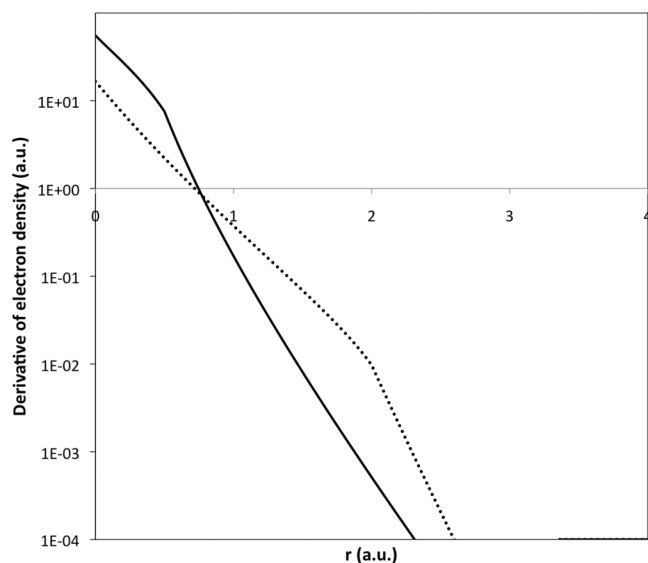
R_c	$U_0 = 0.0$				$U_0 = 10.0$			
	ϵ_{1s}		KCC		ϵ_{1s}		KCC	
	BSI	BSII	BSI	BSII	BSI	BSII	BSI	BSII
0.5	-0.1975	-0.1975	0.681	0.960	2.7437	2.7403	0.100	1.016
1.0	-0.7219	-0.7217	0.834	1.000	0.1733	0.1631	0.228	0.995
1.5	-0.8520	-0.8517	0.772	1.022	-0.5285	-0.5432	1.671	1.002
2.0	-0.8932	-0.8934	0.837	1.009	-0.7651	-0.7766	1.358	1.008
3.0	-0.9147	-0.9147	1.028	1.011	-0.8928	-0.8969	1.082	1.006
4.0	-0.9176	-0.9176	0.995	1.007	-0.9126	-0.9151	1.093	1.002
6.0	-0.9180	-0.9179	1.000	0.999	-0.9178	-0.9179	0.999	0.998



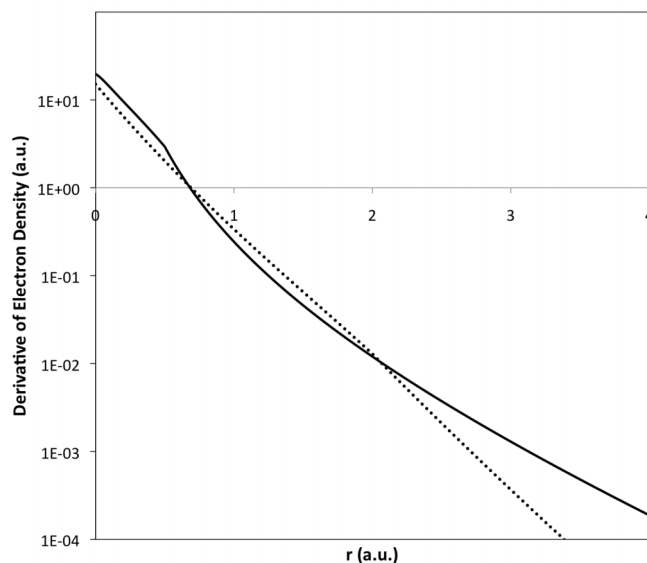
(a)



(a)



(b)



(b)

FIG. 1. (a) Electron density and (b) negative of its first derivative for helium atom confined by one constant potential ($U_0 = 10.0$ a.u.) at two confinement radii, $R_c = 0.5$ a.u. (solid line) and $R_c = 2.0$ a.u. (dotted line).

FIG. 2. (a) Electron density and (b) negative of its first derivative for helium atom confined by one constant potential ($U_0 = 0.0$ a.u.) at two confinement radii, $R_c = 0.5$ a.u. (solid line) and $R_c = 2.0$ a.u. (dotted line).

energy is lower than that value observed for $R_c = 2.0$ a.u. This result is unexpected because for rigid walls, all orbital energies go up when the confinement radius is reduced, for any confined atom.

D. Beryllium and potassium atoms

For beryllium atom, total energy, occupied orbital energies, and the KCC are reported in Table V. In this case, the confinement is imposed by $U_0 = 0.0$ a.u. Comparing this table with those results reported for helium and neon atoms, there is no a doubt that Be exhibits a large response when this is confined, in particular, by hard walls (BSIII). For example, when this atom is confined by one potential with $U_0 = 0.0$ a.u. at $R_c = 3.0$ a.u., the Δ SCF is 0.14 a.u. whereas for helium, this quantity is equal to 0.00 a.u. This difference is enhanced when

the BSIII basis set is used (which represents an infinite potential). The energy increments are more evident when orbital energies are analyzed. Currently, the confinement imposed by rigid walls has been used mainly to model many-electron atoms under high pressure. In this context, it has been found that orbital energies increase when the confinement radius is reduced.^{17,22,23,42} In Table V, we can see this effect for BSIII, where both orbitals ($1s$ and $2s$) present increments when the confinement radius is smaller, as it has been obtained for many atoms by several authors. However, when BSI or BSII are used, such a behavior is not followed by the $1s$ orbital. Let us focus our attention on the BSII basis set in Table V. For this basis set, the highest occupied orbital follows the same behavior observed for hard walls. However, ϵ_{1s} presents lower values with respect to the non-confined atom, in particular, for small confinement radii; this result confirms the behavior

TABLE IV. Neon atom confined by soft walls with $U_0 = 0.0$ a.u. All quantities are in atomic units.

R_c	Total energy			Orbital energies						KCC	
				ϵ_{1s}		ϵ_{2s}		ϵ_{2p}			
	BSI	BSII	TFDW ^a	BSI	BSII	BSI	BSII	BSI	BSII	BSI	BSII
1.60	-128.0164	-128.0165	-126.5723	-32.6289	-32.6288	-1.9232	-1.9227	-0.8113	-0.8108	0.996	1.001
2.00	-128.3917	-128.3919	-127.7867	-32.7025	-32.7020	-1.9215	-1.9211	-0.8273	-0.8269	1.003	0.999
2.50	-128.5095	-128.5096	-128.3463	-32.7438	-32.7438	-1.9227	-1.9227	-0.8386	-0.8386	1.002	1.001
3.00	-128.5373	-128.5374	-128.5020	-32.7612	-32.7611	-1.9261	-1.9260	-0.8452	-0.8451	1.000	1.000
4.00	-128.5463	-128.5464	-128.5453	-32.7709	-32.7709	-1.9296	-1.9296	-0.8496	-0.8496	1.000	1.000
10.00	-128.5471	-128.5471	-128.5470	-32.7724	-32.7724	-1.9304	-1.9304	-0.8504	-0.8504	1.000	1.000

^aDíaz-García and Cruz.³²

observed for the $2s$ orbital in neon (Table IV). Evidently, this observation is contrary to all observations made for confined atoms. In order to understand this result, we present in Figure 3 the radial distribution function ($4\pi r^2 \rho(r)$), RDF, for several confinement radii with $U_0 = 0.0$ a.u. In Figure 3(a), the RDF related to $R_c = 10.0$ a.u. (black solid line) and $R_c = 1.54$ a.u. (solid gray line) show important differences depending on the confinement radius. The most pronounced differences are (a) maximum and minimum positions, (b) distance between the RDF evaluated at the maximum and the minimum, and (c) delocalization of the external shell for small confinement radii. These conclusions are supported when several confinement radii are involved, as this is shown in Figure 3(b). The most impressive behavior found in this plot is obtained for $R_c = 1.40$ a.u. For this case, $\epsilon_{2s} = -0.0001$ a.u., such a value indicates that this orbital is still trapped by the effective potential, thus the Be is neutral. However, the minimum between both shells has disappeared, but the electrons belonging to the second shell are still there because the electron density is different than zero. For this extreme confinement, we can say that practically we have ionized beryllium and for this situation, the $1s$ orbital energy will be lower than the $1s$ of neutral beryllium. This behavior explains the result reported in Table V for $1s$. The delocalization of electrons atoms confined by impenetrable walls was proposed by Sommerfeld and Welker.^{15,43} However, it is impossible delocalize one electron with this model, in particular for extreme confinements. Therefore, this is the first time that this process is presented for confined atoms.

The quality of the wave function for confined Be is confirmed by the KCC values. In Table VI, same results than in Table V are reported for $U_0 = 1.0$ a.u. For this barrier height, the total energy is increased faster than in the previous case, and for a confinement radius between 2.30 and 2.35 a.u., the highest occupied atomic orbital is zero, precisely in this zone, the atom is ionized and the $1s$ orbital energy goes down. This observation is confirmed when we plot TE vs R_c for neutral and ionized atoms; there is a crossing between these quantities in the region where the $1s$ orbital energy goes to zero. Just to be emphatic, the confinement imposed by hard walls predicts bigger ionization radii than soft walls, as we can see from Tables V and VI.

For this atom, we want to stress the role of the barrier height on the electronic structure. In Figure 4, we are comparing the RDF obtained for two confinements, $U_0 = 0.0$ a.u. at $R_c = 1.54$ a.u. and $U_0 = 1.0$ a.u. at $R_c = 2.35$ a.u. In both cases, the $2s$ orbital energy is close to zero. From this figure, for $U_0 = 0.0$ a.u., the $2s$ orbital is delocalized and for the other confinement, we do not observe this behavior. Thus, the delocalization process depends on the barrier height if it allows the penetration of the electron density.

Finally, we want to discuss the potassium atom, for this case, we expect important changes when the confinement is imposed. For this reason in Tables VII and VIII, we are reporting large confinement radii. In Table VII, total energy and the Kato cusp condition are obtained by using the BSI basis set. For some confinement radii, the results related to BSII basis set are presented in the same table. For neon atom, we found small

TABLE V. Total energy, $1s$, $2s$ orbital energies, and Kato cusp condition (KCC) for beryllium atom confined by a constant potential, $U_0 = 0.0$ a.u. for different confined radii, R_c . All quantities are in atomic units.

R_c	TE			ϵ_{1s}			ϵ_{2s}			KCC		
	BSI	BSII	BSIII	BSI	BSII	BSIII	BSI	BSII	BSIII	BSI	BSII	BSIII
1.40	-13.6016	-13.6016	-5.1970	-5.6321	-5.6316	-2.9229	-0.0001	-0.0001	4.7427	1.007	1.004	1.004
1.54	-13.6719	-13.6724	-7.5337	-5.2978	-5.2969	-3.1874	-0.0180	-0.0180	3.5385	1.019	1.003	1.013
1.55	-13.6799	-13.6799	-7.6716	-5.2780	-5.2790	-3.2039	-0.0200	-0.0201	3.4669	1.007	1.004	1.003
1.60	-13.7194	-13.7200	-8.3128	-5.1976	-5.1966	-3.2823	-0.0312	-0.0312	3.1329	1.010	1.004	1.013
2.00	-14.0434	-14.0440	-11.5078	-4.8456	-4.8448	-3.7412	-0.1268	-0.1269	1.4428	1.005	1.003	1.012
2.50	-14.2993	-14.2994	-13.1583	-4.7181	-4.7174	-4.0797	-0.2064	-0.2062	0.5445	0.971	0.997	0.999
3.00	-14.4308	-14.4312	-13.8631	-4.6900	-4.6889	-4.2888	-0.2496	-0.2494	0.1474	1.002	1.004	1.005
4.00	-14.5333	-14.5336	-14.3678	-4.6988	-4.6984	-4.5210	-0.2874	-0.2874	-0.1555	0.988	0.990	1.012
10.00	-14.5730	-14.5730	-14.5729	-4.7326	-4.7326	-4.7318	-0.3092	-0.3092	-0.3089	1.000	1.000	1.007

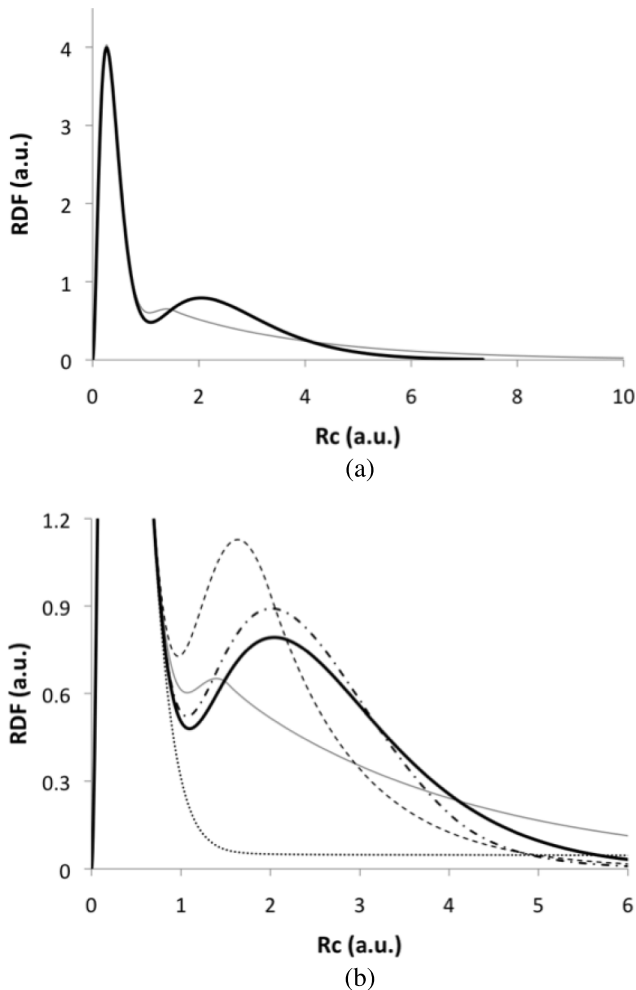


FIG. 3. Radial distribution function of beryllium atom confined by one constant potential ($U_0 = 0$ a.u.). (b) is a zoom of (a). $R_c = 10.0$ a.u., black solid line. $R_c = 4.0$ a.u., dashed-dotted-dashed line. $R_c = 2.0$ a.u., dashed line. $R_c = 1.54$ a.u., solid gray line. $R_c = 1.4$ a.u., dotted line.

differences between BSI and BSII results; now for potassium atom, we confirm that the auxiliary function involved in BSII is needed just for light atoms. This observation is related to the incompleteness of the basis set. To test this argument, we used BSII with $\gamma = 0$ and the number of functions was increased for the hydrogen atom (see Table I as reference). For $U_0 = 0.0$ Rydbergs and $R_c = 1.0$ atomic units, we obtained TE = $-0.2479, -0.2491, -0.2498$, and -0.2500 Ryd. for 2, 3,

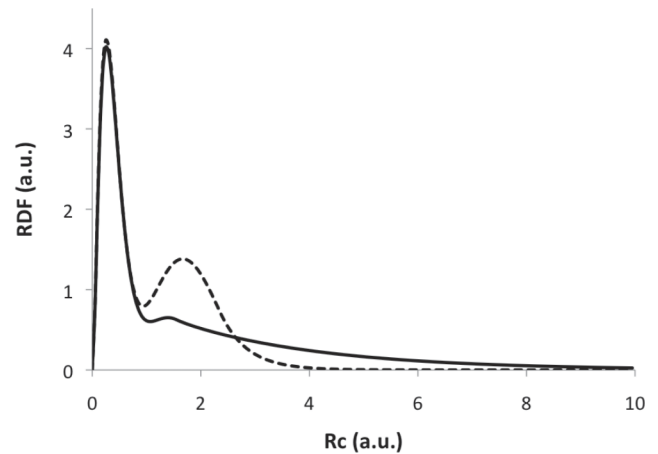


FIG. 4. Radial distribution function (RDF) for beryllium atom confined by two finite potentials: Dotted line, $U_0 = 1.0$ a.u. at $R_c = 2.35$. Solid line, $U_0 = 0.0$ a.u. at $R_c = 1.54$ a.u.

5, and 7 functions, respectively. The first value for TE is the same than that obtained by BSI, and the last one corresponds to the exact one. Clearly, we obtain the exact TE when the number of functions, in the basis set, is large. However, this approach has the disadvantage that in some cases, the linear dependence is present, and consequently, numerical problems appear. Thus, γ alleviates the computational effort and avoids numerical problems for light atoms. This parameter is not needed for atoms with a large number of electrons because the corresponding basis set has an important number of functions. As we expected it, important changes on the total energy are observed, for $R_c = 6.0$ a.u. ($\Delta\text{SCF} = 0.03$ a.u.) and more pronouncedly for $R_c = 3.0$ a.u. ($\Delta\text{SCF} = 0.63$ a.u.). Thus, even for a finite potential, $U_0 = 0.0$ a.u., the potassium atom exhibits large changes on the total energy. The quality of the wave function we have found is tested by the Kato cusp condition; for this atom, such a condition is satisfied for all confinement radii considered in this work.

The impact of the confinement on orbital energies, for the potassium atom, is reported in Table VIII. Clearly, these quantities are affected in an important way when the atom is confined, and even for large confinement radii ($R_c = 13.23$ a.u.), all orbital energies respond to the external potential and they start to increase their values. This behavior also is observed when a bcc unit cell is used for potassium in a crystalline phase. For the crystal phase, we have solved

TABLE VI. Total energy, 1s, 2s orbital energies, and Kato cusp condition (KCC) for beryllium atom confined by a constant potential, $U_0 = 1.0$ a.u. for different confined radii, R_c . All quantities are in atomic units.

R_c	TE			ϵ_{1s}			ϵ_{2s}			KCC		
	BSI	BSII	BSIII	BSI	BSII	BSIII	BSI	BSII	BSIII	BSI	BSII	BSIII
2.30	-13.9582	-13.9613	-12.6694	-4.5203	-4.5171	-3.9649	0.0118	0.0117	0.8136	1.006	1.002	0.998
2.35	-13.9969	-13.9990	-12.8080	-4.5155	-4.5161	-3.9958	-0.0034	-0.0044	0.7377	0.960	1.001	1.002
2.40	-14.0322	-14.0342	-12.9349	-4.5154	-4.5162	-4.0251	-0.0186	-0.0197	0.6679	0.956	0.999	1.000
2.50	-14.0959	-14.0978	-13.1583	-4.5173	-4.5188	-4.0780	-0.0466	-0.0478	0.5445	0.950	0.982	0.999
3.00	-14.3140	-14.3167	-13.8631	-4.5540	-4.5531	-4.2888	-0.1501	-0.1506	0.1474	0.997	1.003	1.005
4.00	-14.4930	-14.4935	-14.3678	-4.6345	-4.6342	-4.5210	-0.2479	-0.2479	-0.1555	0.989	0.983	1.012
10.00	-14.5730	-14.5730	-14.5730	-4.7323	-4.7322	-4.7318	-0.3091	-0.3091	-0.3089	0.994	1.001	1.007

TABLE VII. Total energy (TE) and Kato cusp condition (KCC) for the potassium atom confined by a finite potential with $U_0 = 0.0$ a.u. All quantities are in atomic units.

R_c	TE		KCC	
	BSI	BSII	BSI	BSII
2.50	-598.7942		1.001	
3.00	-598.9592		1.001	
4.00	-599.0511	-599.0513	1.001	1.001
6.00	-599.1379	-599.1379	1.001	1.001
8.00	-599.1585	-599.1584	1.001	1.000
11.34	-599.1644		1.001	
13.23	-599.1645		1.002	
15.12	-599.1648		1.001	
17.01	-599.1649	-599.1649	1.001	1.001
20.00	-599.1649	-599.1649	1.001	1.001

the UHF equations by using the CRYSTAL14 code.⁴⁴ For this case, the reciprocal space was sampled according to a regular sublattice with a shrinking factor equal to 12, corresponding to three independent k vectors in the irreducible Brillouin zone. The results presented in this work were obtained at the Γ point by using the pob-TZVP basis set, which was built for crystalline systems.⁴⁵ We started with a large lattice parameter, a_0 , and this quantity was reduced according to Table IX; the smallest distance between atoms (K-K) also is reported in this table. From this table, we see a similar behavior of orbital energies when we start the confinement process than that observed in Table VIII. However, for small lattice parameter values, we cannot compare results in Tables VIII and IX since chemical interactions appear in crystalline phase and for our confinement model, it is impossible to find it.

From Table VIII, the 4s orbital energy is zero for confinement radii between 3.0 and 4.0 a.u., in fact, for $R_c = 3.0$ a.u., this orbital energy is already positive. The most interesting result we can see from Table VIII is that for $R_c \leq 4.00$ a.u., all orbital energies are deeper than their respective values for the free atom. This result confirms the observation made for the confined beryllium atom, in that case for small confinement radii, the 1s orbital energy is deeper than its value for the

TABLE VIII. Alpha orbital energies for the potassium atom confined by a finite potential with $U_0 = 0.0$ a.u. In this case, the BSI basis set was used to solve the HF equations. All quantities are in atomic units.

R_c	1s	2s	2p	3s	3p	4s
2.50	-133.6490	-14.6268	-11.6552	-1.9360	-1.1272	0.0001
3.00	-133.7109	-14.6734	-11.7031	-1.9499	-1.1520	0.0001
4.00	-133.5709	-14.5309	-11.5579	-1.7999	-1.0007	-0.0384
6.00	-133.5158	-14.4741	-11.5018	-1.7371	-0.9396	-0.1211
8.00	-133.5231	-14.4808	-11.5091	-1.7419	-0.9454	-0.1414
11.34	-133.5317	-14.4891	-11.5176	-1.7494	-0.9534	-0.1472
13.23	-133.5326	-14.4902	-11.5188	-1.7505	-0.9545	-0.1475
15.12	-133.5335	-14.4908	-11.5194	-1.7511	-0.9550	-0.1476
17.01	-133.5336	-14.4909	-11.5195	-1.7512	-0.9551	-0.1476
20.00	-133.5336	-14.4909	-11.5196	-1.7512	-0.9552	-0.1476

TABLE IX. Alpha orbital energies for the potassium in a bcc unit cell. In this case, the UHF equations were solved by using periodic boundary condition. a_0 represents the lattice constant and K-K the smallest distance between potassium atoms. All quantities are in atomic units.

a_0	K-K	1s	2s	2p	3s	3p	4s
13.23	11.46	-133.540	-14.481	-11.509	-1.733	-0.934	-0.097
15.12	13.09	-133.540	-14.481	-11.510	-1.734	-0.936	-0.069
17.01	14.73	-133.400	-14.349	-11.375	-1.606	-0.803	-0.001
17.46	15.12	-133.400	-14.343	-11.374	-1.591	-0.797	+0.270
17.95	15.55	-133.420	-14.366	-11.393	-1.624	-0.821	-0.016
19.37	16.77	-133.540	-14.484	-11.511	-1.742	-0.941	-0.134

non-confined case. We can say that for $R_c = 4.0$ a.u., we have K^+ plus one electron occupying the delocalized 4s orbital, as it is corroborated in Figure 5 where the inflexion point, which splits shells 3 and 4, disappears when the 4s orbital energy is almost zero. Evidently, the shell structure in an atom responds

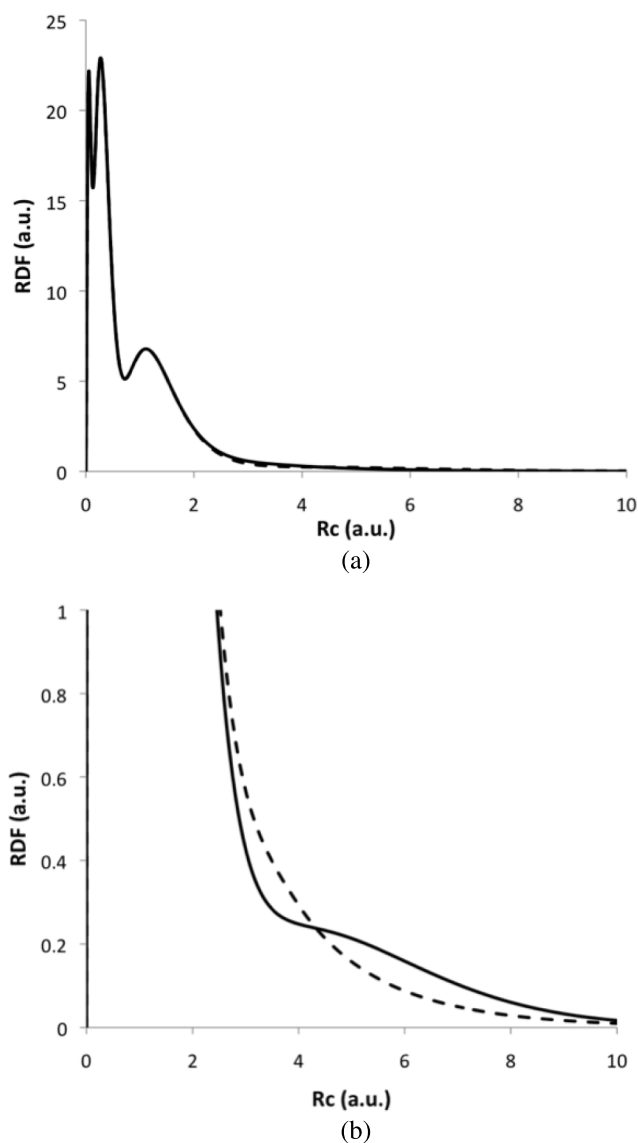


FIG. 5. Radial distribution function for potassium atom confined by one constant potential ($U_0 = 0$ a.u.). (b) is a zoom of (a). $R_c = 20.0$ a.u., black solid line. $R_c = 4.0$ a.u., dashed line.

in different ways depending on the confinement type, or if it is free.⁴⁶

IV. CONCLUSIONS

In this work, we propose a new basis set to solve the Hartree-Fock equations for atoms confined by walls with finite potential. The basis set involved in the Roothaan's approach contains functions with correct asymptotic behavior. We have found several interesting results for many-electron atoms confined by finite potentials: (A) The shell structure is drastically modified when a finite potential is applied on one atom. In fact, one delocalization effect is observed for some barrier heights. (B) Orbital energies present one behavior totally different to that observed for confinements imposed by hard walls. Inner orbital energies do not necessarily go up when the confinement is applied, contrary to the increments observed when the atom is confined by walls of infinite potential. (C) The ionization of many-electron atoms is confirmed when one atom is confined by a finite potential. (D) The asymptotic behavior on the electron density changes depending on the finite potential imposed.

These results open several projects around many-electron atoms confined by finite potentials. For example, the inner and external electrons in an atom are affected by the confinement; it is interesting to see if under these conditions the effective core potentials, used currently, rescue the main characteristics of the electronic structure, or they must be redesigned. Another example, the proof of the relationship between the asymptotic behavior of the electron density and the ionization potential can be tested with our code for confined atoms. Naturally, in our laboratory, we are working on these topics.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by CONACYT, México, with Project Nos. 154784, 155070, and 155698 and Scholarship No. 28326. The authors thank the facilities provided by the Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo at the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

¹J. D. Levine, *Phys. Rev.* **140**, A586 (1965).

²S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **28**, 4585 (1983).

³J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4139 (1991).

⁴M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, and R. J. Poreda, *Science* **259**, 1428 (1993).

⁵O. Shameema, C. N. Ramachandran, and N. Sathyamurthy, *J. Phys. Chem. A* **110**, 2 (2006).

⁶A. Galano, A. Pérez-González, L. del Olmo, M. Francisco-Marquez, and J.-R. León-Carmona, *J. Mol. Model.* **20**, 2412 (2014).

⁷M. Born, *Z. Phys.* **1**, 45 (1920).

⁸P. Claverie *et al.*, *J. Phys. Chem.* **82**, 405 (1978).

⁹E. Cancès, B. Mennucci, and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **107**, 3032 (1997).

¹⁰B. Mennucci, E. Cancès, and J. Tomasi, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10506 (1997).

¹¹S. Miertuš, E. Scrocco, and J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55**, 117 (1981).

¹²A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **113**, 6378 (2009).

¹³V. García, D. Zorrilla, and M. Fernández, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 2172 (2013).

¹⁴A. Michels, J. D. Boer, and A. Bijl, *Physica* **4**, 981 (1937).

¹⁵A. Sommerfeld and H. Welker, *Ann. Phys.* **32**, 56 (1938).

¹⁶S. R. de Groot and C. A. ten Seldam, *Physica* **12**, 669 (1946).

¹⁷E. V. Ludeña, *J. Chem. Phys.* **69**, 1770 (1978).

¹⁸J.-P. Connerade, V. Dolmatov, and P. A. Lakshmi, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **33**, 251 (2000).

¹⁹J. Garza, J.-M. Hernández-Pérez, J.-Z. Ramírez, and R. Vargas, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **45**, 015002 (2012).

²⁰J. Carmona-Espíndola, I. Alcalde-Segundo, R. Vargas, and J. Garza, *Computational and Experimental Chemistry: Developments and Applications* (CRC Press, New Jersey, 2013), Chap. 5.

²¹E. García-Hernández, C. Díaz-García, R. Vargas, and J. Garza, *AIP Conf. Proc.* **1558**, 1528 (2013).

²²E. García-Hernández, C. Díaz-García, R. Vargas, and J. Garza, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **47**, 185007 (2014).

²³J. Garza, R. Vargas, and A. Vela, *Phys. Rev. E* **58**, 3949 (1998).

²⁴J. Gorecki and W. Byers-Brown, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **21**, 403 (1988).

²⁵J. L. Marín and S. A. Cruz, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **25**, 4365 (1992).

²⁶J.-P. Connerade and V. Dolmatov, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **31**, 3557 (1998).

²⁷E. Ley-Koo and S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* **71**, 351 (1979).

²⁸L. H. Thomas, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).

²⁹E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).

³⁰P.-A.-M. Dirac, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376 (1930).

³¹C.-F. von Weizsacker, *Z. Phys.* **96**, 431 (1935).

³²C. Díaz-García and S. A. Cruz, *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 1572 (2008).

³³R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1994).

³⁴A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover, New York, 1996).

³⁵B. Chapman, G. Jost, and R. V. der Pas, *Using OpenMP: Portable Shared Memory Parallel Programming* (MIT Press, Massachusetts, 2007).

³⁶J. Sanders and E. Kandrot, *CUDA by Example: An Introduction to General-Purpose GPU Programming* (NVIDIA Corporation, Boston, 2010).

³⁷R. Farber, *CUDA Application Design and Development* (Elsevier, Boston, 2011).

³⁸J. Garza and R. Vargas, *Adv. Quantum Chem.* **57**, 241 (2009).

³⁹C. F. Bunge, J. A. Barrientos, A. V. Bunge, and J. A. Cogordan, *Phys. Rev. A* **46**, 3691 (1992).

⁴⁰T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151 (1957).

⁴¹M. M. Morrell, R. G. Parr, and M. Levy, *J. Chem. Phys.* **62**, 549 (1975).

⁴²S. Goldman and C. Joslin, *J. Phys. Chem.* **96**, 6021 (1992).


⁴³J.-P. Connerade, P. Kengkanb, and R. Semaoune, *J. Chin. Chem. Soc.* **48**, 265 (2001).

⁴⁴R. Dovesi *et al.*, CRYSTAL14 User's Manual, Università di Torino, Torino, 2014, <http://www.crystal.unito.it>.

⁴⁵M. F. Peintinger, D. V. Oliveira, and T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **34**, 451 (2013).

⁴⁶J. Garza, R. Vargas, A. Vela, and K. D. Sen, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **501**, 183 (2000).

Solution of the Kohn–Sham equations for many-electron atoms confined by penetrable walls

Michael-Adán Martínez-Sánchez¹ · Mariano Rodríguez-Bautista¹ · Rubicelia Vargas¹ · Jorge Garza¹ 

Received: 29 April 2016 / Accepted: 22 July 2016 / Published online: 4 August 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract The solution of the Kohn–Sham equations in the Roothaan’s context is presented for atoms confined by penetrable walls. A new basis set is employed in this work, which was designed within the Hartree–Fock approach to ensure a correct decay on the electron density. Exchange–correlation functionals from local density and generalized gradient approximation are considered in the implementation of the Kohn–Sham method. The confinement effects on energies (total and orbital) and on the exchange potential are discussed when two exchange-only functionals are compared with the Hartree–Fock method, for closed-shell atoms confined by finite potentials. Clearly, the wrong asymptotic behavior exhibited by the exchange-only Kohn–Sham potentials, considered in this work, has a large impact on orbital energies when several confinements are tested. In fact, such exchange potentials predict orbital energies which are drastically different than those predicted by the Hartree–Fock method. These differences are not restricted just to absolute values, also the trend observed for exchange and orbital energies is quite different than that predicted by Hartree–Fock. Effects of the correlation contribution are also discussed on total and orbital energies, which show same trends than those obtained by exchange-only functionals. Unfortunately, there are no implementations of correlated methods based on the wave-function for

this kind of problems, and consequently our results for correlation energy cannot be compared with a reference. With this implementation there is one possibility to test the performance of approximate exchange–correlation functionals, in addition to the sets commonly used in the design of new functionals.

Keywords Confined atoms · Roothaan’s approach · Penetrable walls · Correct asymptotic behavior

1 Introduction

Effects on the electronic structure of atoms restricted spatially are usually studied by collocating one atom at the center of a sphere, and a potential is imposed on the sphere surface [1–12]. The idea about this model is related to simulate confinement effects on atoms restricted under well-defined boundaries. In principle, this model could be useful to simulate the electronic structure of atoms within cavities as those found in zeolites, fullerenes, quantum dots, clathrates or in the implicit solvent approach [13–19]. By using this model, only the electrons provided by the atom contribute to the electronic structure and the electrons from the cavity are modeled within the external potential. For many-electron atoms, Hartree–Fock, Kohn–Sham or Monte Carlo methods have been carried out mainly by using techniques that cancel the wave-function or the electron density on the sphere surface, which corresponds to the impenetrable walls case [3, 7, 9, 11]. It is evident that such a solution is related to a reduced number of applications where the electron density cannot penetrate to the potential walls. One more realistic model is obtained when a finite potential allows to the electron density explore classically forbidden regions [20, 21].

Published as part of the special collection of articles "Festschrift in honour of A. Vela".

✉ Jorge Garza
jgo@xanum.uam.mx

¹ División de Ciencias Básicas e Ingenierías, Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 Iztapalapa, México City, México

We can mention one report from Gorecki and Byers-Brown where the helium atom is confined by a finite potential defined as [5]

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < R_c, \\ U_0 & r \geq R_c, \end{cases} \quad (1)$$

where Z represents the nuclear charge and U_0 a constant potential. For this two-electron system, Gorecki and Byers-Brown solved the Hartree–Fock equations in order to estimate the pressure exerted on the helium atom [5]. The results obtained by these authors are impressive, since they reproduced experimental values of the pressure exerted on the helium atom. This report shows that the model of confinement imposed by a finite potential could be useful to study the electronic structure of atoms under pressure. However, the effort on this direction to solve the Hartree–Fock (HF) equations for many-electron atoms was not considered for several years. Recently, Rodriguez-Bautista et al. [22] have proposed a new basis set to incorporate the correct asymptotic behavior on the basis set used to represent Hartree–Fock orbitals. With this new basis set, several important effects have been observed, in particular, the delocalization of the electron density is one important effect when an atom is under pressure [22]. However, the HF method does not include correlation contributions and consequently the description of many-electron atoms is not complete. It is well-known that the Kohn–Sham (KS) approach is one method that provides the ground-state electron density [23]. In addition, the solution of the KS equations requires one computational effort similar to that used by the HF method; in fact, many of the algorithms implemented in the HF method are similar to those used within the KS method. Thus, the aim of this report is the solution of the KS equations by using the Roothaan’s approach with a basis set built with the correct asymptotic behavior to deal with many-electron atoms confined by finite potentials.

One direct application of our code is the estimation of regions where one atom is ionized due to confinement effects. This topic has been addressed in several articles [24–26], but the confinement imposed by impenetrable walls is the model used in such reports. It is well-known that the model of rigid walls does not allow the escape of electrons and consequently the atom cannot be ionized. With the implementation of HF and KS approaches to study confined atoms by penetrable walls, it is possible to explore changes on orbital energies when an atom is under this kind of confinements and compare the performance of some exchange–correlation functionals. For this purpose, we will use as reference the HF theory, where the Koopman’s theorem predicts reasonable ionization potentials [27]. Its results will be contrasted with those obtained by four exchange–correlation functionals, two defined within

the local density approximation (LDA) and two developed in the generalized gradient approximation (GGA) [28, 29].

2 Numerical details

The Kohn–Sham method is based on a reference system built with non-interacting particles [23]. The total energy in this method is obtained from

$$E_{\text{KS}} = T_s + J[\rho] + E_{\text{xc}} + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}), \quad (2)$$

where T_s represents the kinetic energy associated to the reference system

$$T_s = \sum_{i=1}^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle, \quad (3)$$

the electrostatic energy provided by the electron density, $\rho(\mathbf{r})$, is given by

$$J = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4)$$

The exchange–correlation contributions, plus one part of the kinetic energy, are contained in the E_{xc} functional and the electron–external potential, $v(\mathbf{r})$, interaction is represented by the last term of Eq. 2.

The wave-function of the reference system is represented by one Slater determinant, which is built with a set of spin-orbitals, $\{\chi_i(\mathbf{x})\}$. In this case, \mathbf{x} represents four coordinates; \mathbf{r} (x, y, z) and ω (spin). The spin-orbitals that minimize Eq. 2 must satisfy

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) \right) \chi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{x}), \quad (5)$$

and the electron density is written as

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \int d\omega \chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_i(\mathbf{x}). \quad (6)$$

For the solution of KS equations, the spin-orbitals are proposed as $\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\sigma(\omega)$, with $\sigma = \alpha, \beta$. This report is based on the Roothaan’s approach, where

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu}^i \phi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

with $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$ as the basis set, and the coefficients c_{μ} of this linear combination are obtained from the solution of the generalized eigenvalue problem

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (8)$$

The external potential represented in Eq. 1 is spherically symmetric; thus, a natural way for the basis set is

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}) = Y_{l_{\mu}, m_{\mu}}(\Omega) f_{\mu}(r). \quad (9)$$

Very recently, Rodriguez-Bautista et al. [22] have proposed the basis set

$$f_{\mu}(r) = \begin{cases} f^{-}(r) = N_{\mu}^{-} r^{n_{\mu}-1} e^{-\zeta_{\mu} r} & r < R_c, \\ f^{+}(r) = N_{\mu}^{+} r^{-l_{\mu}-1} e^{-\alpha_{\mu} r} & r \geq R_c, \end{cases} \quad (10)$$

to solve the Hartree–Fock equations for atoms confined by the potential defined in Eq. 1. This proposal deserves several comments. Clearly, this basis set is quite similar to Slater Type Orbitals (STO), the main difference is present for $r \geq R_c$, where the exponential function is weighted by r^{-l-1} . This factor ensures the correct asymptotic behavior on the basis set in the presence of a finite potential. Thus, we have STOs with the correct asymptotic behavior for atoms confined by finite potentials; this basis set will be referred as STO-CAB (STO with correct asymptotic behavior for confined atoms). The definition of this new basis set requires the restrictions

$$f^{-}(r = R_c) = f^{+}(r = R_c), \quad (11)$$

and

$$\left. \frac{1}{f^{-}} \frac{df^{-}}{dr} \right|_{r=R_c} = \left. \frac{1}{f^{+}} \frac{df^{+}}{dr} \right|_{r=R_c}. \quad (12)$$

Evidently, these restrictions must be considered in the implementation of the Roothaan's approach. Finally, the exponents, $\{\zeta_i\}$, involved in the STO-CAB have a different meaning than those used in the STO and consequently they must be optimized for each confinement radii, which involves an important computational effort.

We have implemented in the MEXICA-C code [30] the STO-CAB basis set for the HF method [22]. In this work, the KS approach has been hooked in this code, as a natural extension to analyze the electron structure of confined atoms. For this purpose, several exchange–correlation functionals have been considered. Thus, the exchange–correlation energy and the corresponding Fock matrix elements are evaluated numerically over one radial grid defined as

$$r_i = \begin{cases} 0 & i = 0, \\ \frac{1}{2} \exp\left(\frac{i-1}{32} - 5\right) & 1 \leq i \leq 450. \end{cases} \quad (13)$$

This grid has the same expression than that used in the Froese-Fisher grid [31], although by comparing with the original one it is clear that in our case we have a dense grid. In addition, for the STO-CAB basis set, the grid defined in Eq. 13 has been designed to touch always $r = R_c$, in order to satisfy the boundary conditions. One Lagrange

interpolation of second order [32] was used to compute numerically the integrals involved in the evaluation of the Fock matrix and for the evaluation of the exchange–correlation energy.

The optimization of the exponents in the basis set is one important issue involved in the Roothaan's approach, mainly for confined atoms where the exponents for many confinement regions differ appreciably from free atoms [30, 33, 34], therefore the basis set exponents used in the STO-CAB basis set must be optimized for each confinement radius, which is an enormous task. In this work we have used the tempered basis set approach to optimize the basis set exponents [35]. Such an approach allows a large number of functions in the basis set avoiding linear dependence problems, as it has been proved for large confinements on the helium atom [34]. In this study, the exponents have been optimized for the HF method and they are used to solve the KS equations by testing four exchange–correlation functionals: Dirac, Becke88, PW92(LDA) and LYP [36–39]. The main idea of this work is the implementation of the KS approach in the MEXICA-C code and check the performance of two exchange-only functionals on confined atoms by penetrable walls and contrasting their results with those obtained by the HF method. For this purpose, we analyze the exchange energy, exchange potential, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy, some density moments and the Fermi hole. Furthermore, we present the impact of the correlation contribution on some properties. For this goal, five closed-shell atoms are considered (He, Be, Ne, Mg and Ar) and two entries for U_0 in Eq. 1; 0.0 and 0.5 a.u.

3 Results

3.1 Total energy

As a test to check the implementation of the exchange–correlation functionals in the MEXICA-C code, the total energy of the atoms considered in this work is reported in Tables 1 and 2, when Dirac, Becke88, Dirac+PW92 (DPW) and Becke88+LYP (BLYP) functionals are used and the atoms are free (non-confined). In this table, the results obtained by the STO-CAB functions are contrasted with those obtained using the aug-cc-pVQZ basis set [40], and the NWChem suite code [41]. HF results are also reported in Table 1, in order to compare these results with those obtained by Dirac and Becke88 exchange functionals.

From Tables 1 and 2, we see that our implementation is in good agreement with regard to results obtained by NWChem with the aug-cc-pVQZ basis set. Naturally, these results give us confidence of the KS implementation done in the MEXICA-C code. In Table 1 there is an important

Table 1 Total energy in atomic units for some closed-shell atoms obtained by using Gaussian functions (aug-cc-pVQZ) and STO-CAB functions

Atom	Aug-cc-pVQZ			STO-CAB		
	HF	Dirac	Becke88	HF	Dirac	Becke88
He	-2.86154	-2.72350	-2.86323	-2.86168	-2.72369	-2.86338
Be	-14.57298	-14.22323	-14.56630	-14.57302	-14.22342	-14.56635
Ne	-128.54469	-127.48814	-128.58753	-128.54710	-127.49135	-128.59007
Mg	-199.61424	-198.24429	-199.62995	-199.61464	-198.24954	-199.63194
Ar	-526.81692	-524.51367	-526.79722	-526.81751	-524.51896	-526.79974

Exchange-only comparison

Table 2 Total energy in atomic units for some closed-shell atoms obtained by using Gaussian functions (aug-cc-pVQZ) and STO-CAB functions

Atom	Aug-cc-pVQZ		STO-CABF	
	DPW	BLYP	DPW	BLYP
He	-2.83431	-2.90691	-2.83450	-2.90691
Be	-14.44641	-14.66145	-14.44660	-14.66115
Ne	-128.2273	-128.97044	-128.23053	-128.97159
Mg	-199.13093	-200.09059	-199.13605	-200.09090
Ar	-525.93604	-527.54847	-525.94133	-527.54825

result that has been pointed out several times; approximated exchange-correlation functionals do not satisfy the variational principle [42–45]. This fact is related to the N-representability problem in density-functional-theory [46], and this is evidenced when Becke88 total energy is compared with those results predicted by the HF theory, which is based on the variational principle. If this behavior is presented for free atoms then we must expect a similar behavior for confined systems.

For atoms confined by penetrable walls, we have found a similar behavior for total energy among the atoms considered in this work. For example, the total energy behavior for He and Be confined by $U_0 = 0.5$ a.u. is depicted in Fig. 1. The energy difference between confined and non-confined atom is plotted in this figure, for that reason when R_c is large, this energy difference goes to zero. Contrary to this behavior, this energy difference is increased when the confinement radius is reduced. It is worth noting that such a behavior is similar in atoms confined by impenetrable walls [3, 7, 30]. One result to be noted in this plot is the response obtained by Dirac and Becke88 exchange functionals, where it is evident that both functionals underestimate the energy difference with respect to HF (see Fig. 1a). In addition, this response is bigger for atoms with high polarizability, like Be and Mg, than for atoms with low polarizability, like He, Ne and Ar. The N-representability problem mentioned for free atoms is also presented for confined atoms. For example, for Mg with $R_c = 3.0$ a.u. and $U_0 = 0.5$ a.u., the total energy from Becke88 is -199.28936 a.u., whereas

that HF predicts -199.17378 a.u. Thus, the Becke88 exchange-only functional gives 3.15 eV below of the HF estimation.

In general, we have found that the inclusion of correlation effects do not change the energy differences behavior as a function of R_c (see Fig. 1b), although total energies between exchange-correlation and exchange-only are different; always the total energy obtained by exchange-correlation functionals is lower than that obtained by using exchange-only functionals for any confinement radius.

3.2 Energy contributions

The exchange energy behavior for the atoms considered in this work present a similar behavior between themselves. As one example, the exchange energy for the helium atom confined by two finite potentials is reported in Table 3. For both penetrable walls, the exchange energy obtained by Dirac and Becke88 functionals is contrasted with the exact exchange obtained with HF orbitals.

The exchange energy (XE) obtained by the HF method exhibits an interesting behavior. When the atom starts to be confined the XE is increased in an important way when the barrier height is bigger, for example, at $R_c = 2.0$ a.u. this quantity presents an increment above of the 4.8 % for $U_0 = 0.5$ a.u. and for $U_0 = 0.0$ a.u. the increment is of 1.2 %, with respect to the free atom. However, for small confinement radii the XE suffers a dramatic decrement. From Table 3, for $R_c = 0.7$ a.u. the XE has been reduced in 24.5 % for $U_0 = 0.5$ a.u. and 38.7 % for $U_0 = 0.0$ a.u. The most important result obtained from this table is that the behavior exhibited by the HF method is not reproduced by Dirac and Becke88 exchange functionals, since for both functionals the exchange energy is increased in regions where HF predicts a different behavior. This result is observed for all atoms considered in this work. The Mg atom is another example where this result is evident, as this is appreciated in Fig. 2. For this atom, clearly Dirac and Becke88 exchange functionals present a failure to reproduce the behavior exhibited by the exact exchange, not only the numerical result since the general trend is also incorrect.

Table 3 Exchange energy, in atomic units, for helium atom confined by two finite potentials, $U_0 = 0.0$ a.u. and $U_0 = 0.5$ a.u.

Atom	$U_0 = 0.0$ a.u.			$U_0 = 0.5$ a.u.		
	HF	Dirac	Becke88	HF	Dirac	Becke88
0.7	-0.6291	-1.0294	-1.2150	-0.7747	-1.1131	-1.3074
0.8	-0.7523	-1.0070	-1.1859	-0.8991	-1.0882	-1.2762
1	-0.9036	-0.9577	-1.1288	-1.0358	-1.0357	-1.2143
2	-1.0386	-0.8596	-1.0224	-1.0752	-0.8999	-1.0638
3	-1.0295	-0.8530	-1.0162	-1.0365	-0.8636	-1.0264
4	-1.0263	-0.8529	-1.0161	-1.0274	-0.8550	-1.0180
5	-1.0258	-0.8528	-1.0161	-1.0260	-0.8532	-1.0164
10	-1.0258	-0.8528	-1.0161	-1.0258	-0.8528	-1.0161

Table 4 Exchange, correlation and exchange-correlation energies, in atomic units, for Mg atom confined by two finite potentials, $U_0 = 0.0$ a.u. and $U_0 = 0.5$ a.u.

R_c	$U_0 = 0.0$ a.u.			$U_0 = 0.5$ a.u.		
	Exchange	Correlation	Ex.-correl.	Exchange	Correlation	Ex.-correl.
2.0	-16.1188	-0.4673	-16.5861	-16.2582	-0.4752	-16.7333
2.5	-16.0797	-0.4666	-16.5462	-16.1967	-0.4725	-16.6692
3.0	-16.0511	-0.4645	-16.5157	-16.1402	-0.4693	-16.6094
3.5	-16.0337	-0.4629	-16.4965	-16.0981	-0.4667	-16.5648
6.0	-15.9873	-0.4595	-16.4468	-16.0061	-0.4611	-16.4672
8.0	-15.9869	-0.4595	-16.4463	-15.9906	-0.4598	-16.4504
10.0	-15.9863	-0.4594	-16.4458	-15.9872	-0.4595	-16.4467

These result correspond to BLYP exchange-correlation functional

The results presented for He and Mg are similar to those presented by all atoms considered in this work. Thus, we conclude that Dirac and Becke88 exchange potentials are unable to reproduce the behavior exhibited by the exact exchange obtained by the HF method for atoms confined by penetrable walls.

With DPW and BLYP exchange-correlation functionals, we explore the correlation contribution. As one example, the exchange-correlation contributions, from BLYP, for Mg atom are presented in Table 4, where we are reporting results obtained for $U_0 = 0.0$ and $U_0 = 0.5$ a.u. For both potentials the exchange energy is increased, as it was discussed above with an exchange-only functional, when R_c is reduced. In addition, the correlation energy predicted by LYP show the same behavior than that observed for the exchange energy, although with different rate. This behavior on exchange and correlation is mapped on the full exchange-correlation results. Same results are observed for the set of atoms considered in this work. Therefore, exchange-correlation functionals predict bigger contributions for confined atoms than for free atoms. This result is quite different with respect to HF method and at this moment we cannot compare with a correlated method based on the wave-function, since there are not reported implementations of these methods for atoms confined by penetrable walls.

3.3 Orbital energies and exchange potentials

The wrong asymptotic behavior is one of the most important issues presented by approximate Kohn–Sham potentials. For LDA and GGA potentials, it is well-known that their asymptotic behavior is the responsible to predict high occupied orbital energies [47–49], in particular, for the highest occupied molecular orbital [50–52]. Usually, for atoms or molecules, the HOMO energy (ϵ_H) exhibits the inequality $\epsilon_H^{\text{LDA,GGA}} > \epsilon_H^{\text{HF}}$. The main reason of this inequality is that

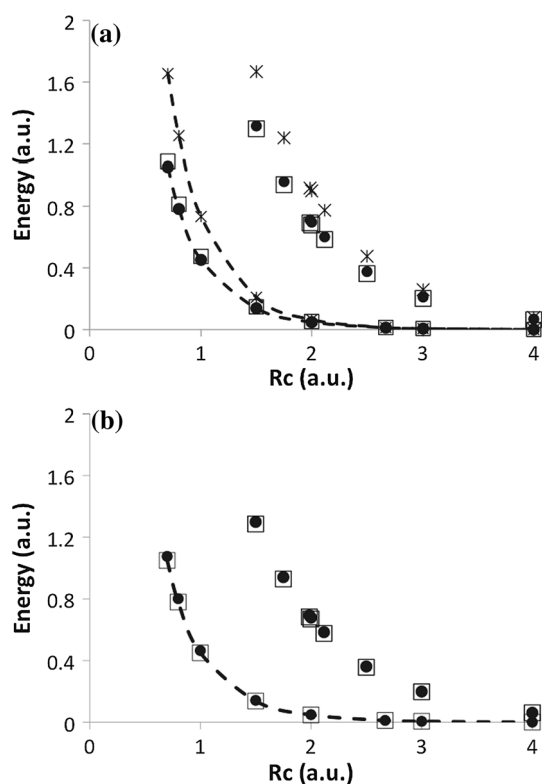
$$\lim_{r \rightarrow \infty} v_x \rightarrow -\frac{1}{r} \quad (14)$$

is not satisfied for LDA and GGA potentials. We must bear in mind that this conclusion has been pointed out for systems where there are no spatial restrictions. Now, in this work the HOMO energy behavior is explored for atoms spatially restricted by one potential where the electron density starts to be cancelled in regions where the asymptotic limit is not necessarily included.

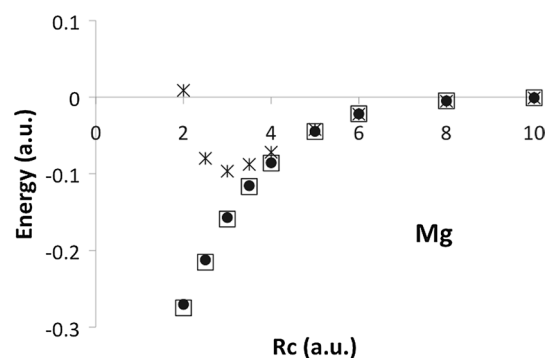
The HOMO energy as a function of R_c , for the Mg atom confined by two finite potentials is reported in Table 5. Let us discuss exchange-only results. From this table, it is evident that for $R_c = 10.0$ a.u., $\epsilon_H^{\text{HF}} < \epsilon_H^{\text{Becke88}} < \epsilon_H^{\text{Dirac}}$, as it has been observed for free atoms. For impenetrable and penetrable walls, it is recognized that always ϵ_H^{HF} goes up

Table 5 HOMO energy, in atomic units, for Mg atom confined by two finite potentials, $U_0 = 0.0$ a.u. and $U_0 = 0.5$ a.u.

R_c	$U_0 = 0.0$ a.u.					$U_0 = 0.5$ a.u.				
	HF	Dirac	Becke88	PWLS	BLYP	HF	Dirac	Becke88	PWLS	BLYP
1.5	0.0021	-0.0541	-0.0632	-0.0935	-0.0868	0.5024	-0.4834	-0.4804	-0.4736	-0.4740
2.0	-0.0197	-0.1412	-0.1487	-0.1787	-0.1716	-0.3527	-0.2288	-0.2198	-0.1856	-0.1922
2.5	-0.1041	-0.1934	-0.2010	-0.2314	-0.2236	-0.1308	-0.1103	-0.1001	-0.0669	-0.0738
3.0	-0.1631	-0.1997	-0.2073	-0.2360	-0.2285	-0.0114	-0.0343	-0.0244	-0.0085	-0.0013
3.5	-0.1972	-0.1770	-0.1855	-0.2151	-0.2072	-0.0985	-0.0153	-0.0251	-0.0571	-0.0504
6.0	-0.2467	-0.1515	-0.1582	-0.1832	-0.1759	-0.2344	-0.1199	-0.1273	-0.1571	-0.1484
8.0	-0.2520	-0.1420	-0.1487	-0.1756	-0.1677	-0.2495	-0.1370	-0.1439	-0.1719	-0.1637
10.0	-0.2529	-0.1421	-0.1489	-0.1755	-0.1677	-0.2524	-0.1410	-0.1478	-0.1749	-0.1669

**Fig. 1** Total energy difference, in atomic units, obtained using Hartree–Fock (*asterisk*), LDA (*black points*) and GGA (*blank squares*) methods, as a function of the confinement radius R_c for He (*connected points*) and Be (*non-connected points*) atoms confined by a finite potential with $U_0 = 0.5$ a.u. The free atom is the reference used in this energy difference. **a** Exchange-only calculations. **b** Exchange-correlation calculations

when the confinement radius is reduced [3, 22, 25, 30]. For atoms and barrier heights considered in this study, this behavior is also obtained for Dirac and Becke88 potentials, as this is corroborated in Table 5. However, the increments observed for ϵ_H show different rates between HF and Dirac or Becke88 potentials. In fact, for some confinement radii,

**Fig. 2** Exchange energy change, in atomic units, obtained using Hartree–Fock (*asterisk*), Dirac (*black points*) and Becke (*blank squares*) methods, as a function of the confinement radius R_c for Mg atom confined by a finite potential with $U_0 = 0.5$ a.u. The free atom is the reference in this energy difference

$\epsilon_H^{\text{Becke}} < \epsilon_H^{\text{Dirac}} < \epsilon_H^{\text{HF}}$, for both values of U_0 . This result has important implications on the ionization potential (I) exhibited by atomic systems. It is well-known that Koopmans' theorem gives reasonable estimations of ionization potentials through the relation $I = -\epsilon_H$ [27]. From Table 5, it is observed that in the region $R_c \in [1.5, 2.0]$ a.u. the HOMO energy is not bound anymore since $U_0 = 0.0$ a.u. This result suggests that the confinement induces the ionization on this atom. From the same table, clearly within this region Dirac and Becke88 potentials provide $\epsilon_H < 0$. Thus, contrary to the HF response, Dirac and Becke88 potentials predict a neutral Mg atom for such confinements instead of a cation. For $U_0 = 0.5$ a.u., when $R_c < 2.5$ a.u. all methods considered in this study predict $\epsilon_H > 0$, for this region the corresponding electron is still trapped by the external potential and the atom is neutral, except for HF with $R_c = 1.5$ a.u. From this table, there is no a doubt that $\epsilon_H^{\text{Becke}} < \epsilon_H^{\text{Dirac}} < \epsilon_H^{\text{HF}}$. Therefore, the confinement imposed by a finite potential induces, for some confinement radii, deeper ϵ_H^{KS} than ϵ_H^{HF} .

When a correlation potential is included in the KS equations, the orbital energy ϵ_H , for small confinement radii, exhibits lower values with regard to exchange-only potentials and consequently a bigger deviation is observed when they are contrasted with respect to HF. Evidently, correlation methods based on the wave-function are required for confined atoms in order to check the performance of exchange-correlation functionals.

The Fermi hole is another quantity used in this work to show the differences between HF and KS exchange-only functionals. In this article, the Fermi hole is evaluated for closed-shell systems from the definition [53]

$$\Delta(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \frac{2}{\rho(\mathbf{r}_2)} \left[\sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_i(\mathbf{r}_2)|^2 + \sum_{i,j;i \neq j}^{N/2} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2)^* \psi_j(\mathbf{r}_1)^* \psi_j(\mathbf{r}_2) \right]. \quad (15)$$

In Fig. 3, $\Delta(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ is presented for the Be atom under two confinement radii, $R_c = 30.0$ and $R_c = 1.985$ a.u. The first one represents the free atom, and the second one is related to the confinement where $\epsilon_H^{\text{HF}} \approx 0$. In these plots, just HF and Becke88 methods are compared since Dirac results are quite similar to those obtained by Becke88. For large confinement radii, there are small differences between $\Delta_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ and the corresponding Fermi hole obtained from KS. However, for confinements imposed by a small R_c , the differences are enhanced for large values of $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Thus, for these regions the non-locality exhibited by $\Delta(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ is not recovered by the exchange-only functionals tested in this work.

In this work, an exchange-only comparison is made between HF and KS. By using HF as reference, Dirac and Becke88 functionals predict a different behavior for exchange and orbital energies, indicating that these functionals fail to predict correctly the electron structure of atoms confined by penetrable walls. It is important to mention that such discrepancies cannot be detected in free atoms.

The behavior presented by HF or KS orbitals is commanded by the corresponding exchange potential. Dirac exchange potential obtained for $R_c = 0.7183$ a.u. and $R_c = \infty$ with $U_0 = 0.0$ a.u. is depicted in Fig. 4 for Ne. For this atom, small confinement radii are necessary to obtain an important response on total and orbital energies. For $R_c = 0.7183$ a.u. the exchange potential shows deviations with respect to the free atom, mainly for $r < 10.0$ a.u., as this is appreciated from Fig. 4. The biggest differences observed in this comparison deserve special attention since for a small confinement radius (solid line) the Dirac potential is deeper than that observed for the free atom. In

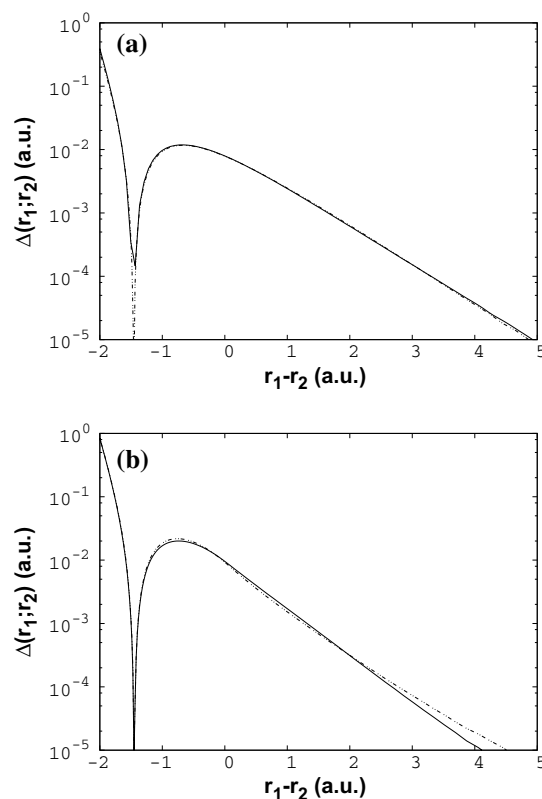


Fig. 3 Fermi hole, in atomic units, obtained using Hartree-Fock (dotted line) and Becke88 exchange-only functional (solid line), for Be atom. **a** $R_c = 30.0$ a.u., **b** $R_c = 1.985$ a.u. In both cases $U = 0.0$ a.u. and $|\mathbf{r}_1| = 2.0$ a.u.

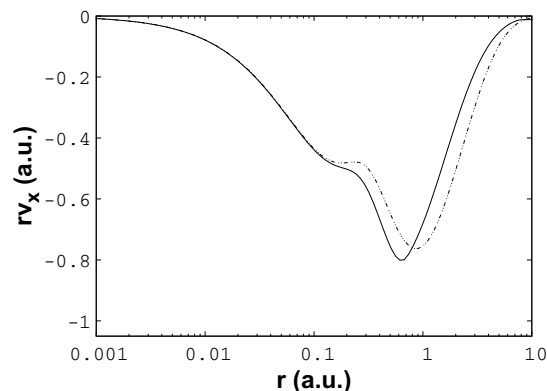


Fig. 4 Exchange potential, in atomic units, obtained using Dirac functional for two confinement radii ($R_c = 0.7183$ a.u., solid line and $R_c = 30.0$ a.u., dashed line) for Ne atom confined by a finite potential with $U_0 = 0.0$ a.u.

addition, the structure (maxima and minima) of the Dirac potential in a free atom is changed when the atom is submitted to small confinements. In Fig. 5, the Dirac exchange potential is reported for the Ar atom, where the small confinement radius produces a deeper potential, like in Fig. 4.

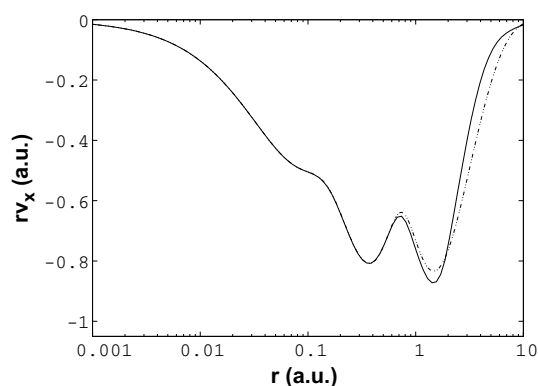


Fig. 5 Exchange potential, in atomic units, obtained using Dirac functional for two confinement radii ($R_c = 2.0$ a.u., *solid line* and $R_c = 60.0$ a.u., *dashed line*) for Ar atom confined by a finite potential with $U_0 = 0.0$ a.u.

The results obtained for ϵ_H between KS and HF suggest that the potential obtained by Dirac or Becke88 functionals is wrong since such potentials must give higher ϵ_H for small confinement radii. Thus, plots in Figs. 4 and 5 must be modified when the correct exchange potential is considered. Inclusion of the correlation contribution does not affect in an important way to the KS potential, with respect to an exchange-only potential. We conclude that essential exchange-only deficiencies observed for LDA and GGA, in confined atoms, cannot be corrected by LDA or GGA correlation functionals.

3.4 Moments of the electron density

From the previous section, clearly $\epsilon_H^{\text{Dirac,Becke}} < \epsilon_H^{\text{HF}}$ for small confinement radii or $\epsilon_H^{\text{Dirac,Becke}} > \epsilon_H^{\text{HF}}$ for large R_c , and consequently this result should be mapped on some moments of the electron density, for this reason $\langle r^{-1} \rangle$, $\langle r \rangle$ and $\langle r^2 \rangle$ have been evaluated for each confinement radii. Dirac and Becke88 exchange functionals give similar results between themselves for $\langle r^{-1} \rangle$ and $\langle r \rangle$. However, for $\langle r^2 \rangle$, these exchange functionals give values with important differences. For this reason, we report results only related to this moment of the density.

Two systems are considered to show the difference between $\langle r^2 \rangle_{\text{KS}}$ and $\langle r^2 \rangle_{\text{HF}}$, one compact atom (Ar) and one polarizable (Mg). In Fig. 6, this difference is presented for several confinement radii, with $U_0 = 0.0$ a.u., for the mentioned atoms. As we expected, a large response was obtained for Mg, and for Ar the response was small when these atoms are submitted under confinement. The result to be mentioned is that Dirac and Becke88 functionals predict $\langle r^2 \rangle$ quite similar between themselves and they differ from HF for some confinement regions. For free atoms, KS overestimates this quantity for Ar, and it gives an

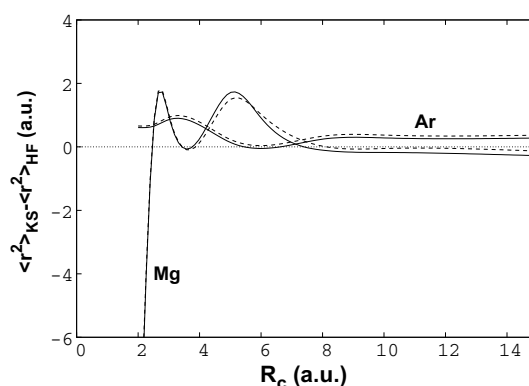


Fig. 6 $\langle r^2 \rangle_{\text{KS}} - \langle r^2 \rangle_{\text{HF}}$ as a function of the confinement radius, R_c , for Ar and Mg atoms confined by a finite potential ($U_0 = 0.0$ a.u.). Two exchange-only functionals are used; Dirac (*dashed line*) and Becke88 (*solid line*)

underestimation for Mg, with respect to HF results, independently if Dirac or Becke88 functionals is used. With respect to confinement effects on $\langle r^2 \rangle$, for both atoms of Fig. 6 it is clear that the differences, with respect to HF, are more evident for small confinement radii. In particular, when Mg is almost ionized there are large differences between HF and KS, since in this region HF predicts large values for $\langle r^2 \rangle$. Such a result has sense because the HOMO is delocalized. However, contrary to this behavior, KS predicts a localized HOMO and consequently $\langle r^2 \rangle_{\text{KS}} < \langle r^2 \rangle_{\text{HF}}$. This effect was observed also for Be.

The discrepancies between LDA and GGA exchange-only functionals with HF results are not alleviated if correlation functionals are considered in the solution of the KS equations. We found differences among exchange-only and exchange-correlation results for $\langle r^2 \rangle$ around 1 %, with smaller values for this quantity when the correlation contribution is included in the KS potential.

4 Conclusions

The implementation of the Kohn–Sham approach on the MEXICA-C code, to study atoms confined by penetrable walls, was tested with four exchange–correlation functionals. Results from exchange-only functionals were contrasted with those obtained by the Hartree–Fock method. The basis set used in this implementation satisfies the corresponding boundary conditions and contains the correct asymptotic behavior. In order to check this implementation, the results obtained for free atoms coincide with those obtained by widely used codes as NWChem with a large basis set. Five closed-shell atoms were confined by two different finite potentials and the performance exhibited by Dirac and Becke exchange functionals is totally

wrong with respect to Hartree–Fock results. In particular, the exchange energy behavior differs appreciably from the exact exchange for small confinement radii. In addition, the highest occupied molecular orbital shows an unexpected behavior, whereas this orbital energy in the Hartree–Fock model grows up when the atom is confined, the exchange functionals tested in this work predict for some confinement regions deeper orbital energies with respect to the free atom, and for small R_c this orbital energy is lower than that obtained from Hartree–Fock. The correlation contribution to the total energy and KS potential gives same trends than those observed for exchange-only functionals. Unfortunately, there are no references to conclude if the results obtained for this small piece of the total energy is correctly described for confined atoms by correlation functionals.

Evidently, additional exchange and correlation functionals must be implemented in the MEXICA-C code in order to check their performance for atoms confined by this kind of spatial restrictions and to carry out a systematic study of exchange and correlation contributions under these circumstances. This effort is priority in our group and soon we will present results on this direction. In our opinion, this type of confinement opens one possibility to test exchange–correlation functionals, in addition to the sets of atoms and molecules considered in the design of new functionals.

Acknowledgments 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 and M. Rodríguez-Bautista thank CONACYT, México, by the scholarships 574390 and 283261, respectively. This manuscript is dedicated to Professor Alberto Vela who induced to R. Vargas and J. Garza to the world of confined atoms.

References

1. Michels A, De Boer J, Bijl A (1937) Remarks concerning molecular interaction and their influence on the polarisability. *Physica* 4:981–994
2. Sommerfeld A, Welker H (1938) Artificial limiting conditions in the kepler problem. *Ann Phys* 32:56–65
3. Ludeña EV (1978) SCF Hartree–Fock calculations of ground-state wavefunctions of compressed atoms. *J Chem Phys* 69:1770–1775
4. Ley-Koo E, Rubinstein S (1979) The hydrogen atom within spherical boxes with penetrable walls. *J Chem Phys* 71:351–357
5. Gorecki J, Byers-Brown W (1988) Padded-box model for the effect of pressure on helium. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 21:403–410
6. Marin JL, Cruz SA (1992) Use of the direct variational method for the study of one- and two-electron atomic systems confined by spherical penetrable boxes. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 25:4365
7. Garza J, Vargas R, Vela A (1998) Numerical self-consistent-field method to solve the Kohn–Sham equations in confined many-electron atoms. *Phys Rev E* 58:3949–3954
8. Connerade JP, Dolmatov V (1998) Controlling orbital collapse from inside and outside a transition element. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 31:3557–3564
9. Connerade JP, Dolmatov V, Lakshmi PA (2000) The filling of shells in compressed atoms. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 33:251–264
10. Connerade JP, Kengkanb P, Semaoune R (2001) Confined atoms in clusters bubbles dots and fullerenes. *J Chin Chem Soc* 48:265–274
11. Sarsa A, Le Sech C (2011) Variational Monte Carlo method with dirichlet boundary conditions: application to the study of confined systems by impenetrable surfaces with different symmetries. *J Chem Theory Comput* 7:2786–2794
12. Sarsa A, Buendía E, Gálvez FJ (2014) Study of confined many electron atoms by means of the POEP method. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 47:185002
13. Scelta D, Ceppatelli M, Santoro M, Bini R, Gorelli FA, Perucchi A, Mezouar M, van der Lee A, Haines J (2014) High pressure polymerization in a confined space: conjugated chain/zeolite nanocomposites. *Chem Mat* 26:2249–2255
14. Sabirov DS, Tukhbatullina AA, Bulgakov RG (2015) Compression of methane endofullerene CH₄@C-60 as a potential route to endohedral covalent fullerene derivatives: a DFT study. *Fuller Nanotub Carbon Nanostruct* 23:835–842
15. Nascimento EM, Prudente FV, Guimaraes MN, Maniero AM (2011) A study of the electron structure of endohedrally confined atoms using a model potential. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 44:015003
16. Cortés-Santiago A, Vargas R, Garza J (2012) Noble gases engaged by the C-60 increase their chemical reactivity. *J Mex Chem Soc* 56:270–274
17. Baltenkov AS, Manson ST, Msezane AZ (2015) Jellium model potentials for the C-60 molecule and the photoionization of endohedral atoms, A@C-60. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 48:185103
18. García V, Zorrilla D, Fernández M (2013) Electronic confinement effects on the reaction field type calculations of solvent effects. *Int J Quantum Chem* 113:2172–2179
19. García V, Zorrilla D, Sánchez-Márquez J, Fernández-Núñez M (2016) Simplified box orbitals (SBO) for H To Ar atoms: exact expressions, SBO-3G approximations, and relations with the ZDO approximation. *Int J Quantum Chem* 116:1303–1312. doi:10.1002/qua.25178
20. Cruz SA (2009) Thomas–Fermi–Dirac–Weizsacker density functional formalism applied to the study of many-electron atom confinement by open and closed boundaries. *Adv Quantum Chem* 57:255–283
21. Díaz-García C, Cruz SA (2008) Many-electron atom confinement by a penetrable spherical box. *Int J Quantum Chem* 108:1572–1588
22. Rodríguez-Bautista M, Díaz-García C, Navarrete-López AM, Vargas R, Garza J (2015) 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
23. Kohn W, Sham LJ (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev* 140:A1133–A1138
24. Sen KD, Garza J, Vargas R, Vela A (2000) Atomic ionization radii using Janak’s theorem. *Chem Phys Lett* 325:29–32
25. García-Hernández E, Díaz-García C, Vargas R, Garza J (2014) Implementation of the electron propagator to second order on GPUs to estimate the ionization potentials of confined atoms. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 47:185007
26. García-Hernández E, Díaz-García C, Vargas R, Garza J (2013) Four-index integral transformation in many-body perturbation theory and electron propagator to second order on GPUs for confined atoms. *AIP Conf Proc* 1558:1528

27. Koopmans T (1933) The classification of wave functions and eigen-values to the single electrons of an atom. *Physica* 1:104–113
28. Perdew JP, Schmidt K (2001) Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conf Proc* 577:1–20
29. Mattsson AE (2002) In pursuit of the divine functional. *Science* 298:759–760
30. Garza J, Hernández-Pérez JM, Ramírez JZ, Vargas R (2012) Basis set effects on the Hartree-Fock description of confined many-electron atoms. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 45:015002
31. Froese-Fischer C (1977) *The Hartree-Fock method for atoms: a numerical approach*. A Wiley-Interscience publication, New York
32. Jeffrey A, Dai HH (2008) *Handbook of mathematical formulas and integrals*, 4th edn. Academic Press, New York
33. Garza J, Vargas R (2009) Comparative study between the Hartree-Fock and Kohn-Sham models for the lowest singlet and triplet states of the confined helium atom. *Adv Quantum Chem* 57:241–254
34. Young TD, Vargas R, Garza J (2016) A Hartree-Fock study of the confined helium atom: local and global basis set approaches. *Phys Lett A* 380:712–717
35. Raffinetti RC (1973) Even-tempered atomic orbitals. 2. Atomic SCF wavefunctions in terms of even-tempered exponential bases. *J Chem Phys* 59:5936–5949
36. Dirac PAM (1930) Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Proc Camb Phil Soc* 26:376–385
37. Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Phys Rev A* 38:3098–3100
38. Perdew JP, Wang Y (1992) Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy. *Phys Rev B* 45:13244–13249
39. Lee CT, Yang W, Parr RG (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. *Phys Rev B* 37:785–789
40. Woon DE, Dunning TH (1994) Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations. 4. Calculation of static electrical response properties. *J Chem Phys* 100:2975–2988
41. Valiev M, Bylaska EJ, Govind N, Kowalski K, Straatsma TP, Van Dam HJJ, Wang D, Nieplocha J, Apra E, Windus TL, de Jong W (2010) NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Comp Phys Comm* 181:1477–1489
42. Kryachko ES, Ludeña EV (1991) Formulation of N-representable and epsilon-representable density-functional theory. 1. Ground-states. *Phys Rev A* 43:2179–2193
43. Ludeña EV (2004) Is the Hohenberg-Kohn-Sham version of DFT a semi-empirical theory? *Theochem J Mol Struct* 709:25–29
44. Ludeña EV, Lopezboada R, Maldonado JE, Valderrama E, Kryachko E, Koga T, Hinze J (1995) Local-scaling transformation version of density-functional theory. *Int J Quantum Chem* 56:285–301
45. Kryachko ES, Ludeña EV (2014) Density functional theory: foundations reviewed. *Phys Rep Rev Sec Phys Lett* 544:123–239
46. Ayers PW, Liu S (2007) Necessary and sufficient conditions for the N-representability of density functionals. *Phys Rev A* 75(2):022514
47. Cencek W, Szalewicz K (2013) On asymptotic behavior of density functional theory. *J Chem Phys* 139:24104
48. Baer R, Neuhauser D (2005) Density functional theory with correct long-range asymptotic behavior. *Phys Rev Lett* 94:043002
49. Carmona-Espíndola J, Gázquez JL, Vela A, Trickey SB (2015) Generalized gradient approximation exchange energy functional with correct asymptotic behavior of the corresponding potential. *J Chem Phys* 142:54105
50. Lembarki A, Rogemond F, Chermette H (1995) Gradient-corrected exchange potential with the correct asymptotic-behavior and the corresponding exchange-energy functional obtained from the virial theorem. *Phys Rev A* 52:3704–3710
51. Garza J, Nichols JA, Dixon DA (2000) The optimized effective potential and the self-interaction correction in density functional theory: application to molecules. *J Chem Phys* 112:7880–7890
52. Garza J, Nichols JA, Dixon DA (2000) The Hartree product and the description of local and global quantities in atomic systems: a study within Kohn-Sham theory. *J Chem Phys* 112:1150–1157
53. Luken WL, Beratan DN (1982) Localized orbitals and the Fermi hole. *Theor Chim Acta* 61:265–281

FULL PAPER

Electron-density delocalization in many-electron atoms confined by penetrable walls: A Hartree–Fock study

Mariano Rodriguez-Bautista¹ | Rubicelia Vargas¹ | Norberto Aquino²  |Jorge Garza¹ 

¹Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingenierías, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340, México City, México

²Departamento de Física, División de Ciencias Básicas e Ingenierías, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340, México City, México

Correspondence

Jorge Garza, Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingenierías, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340, México City, México.
Email: jgo@xanum.uam.mx

Funding information

CONACYT, México, Grant/Award Number: 283261

Abstract

The electronic structure of several many-electron atoms, confined within a penetrable spherical box, was studied using the Hartree–Fock (HF) method, coupling the Roothaan's approach with a new basis set to solve the corresponding one-electron equations. The resulting HF wave-function was employed to evaluate the Shannon entropy, S_p , in configuration space. Confinements imposed by impenetrable walls induce decrements on S_p when the confinement radius, R_c , is reduced and the electron-density is localized. For confinements commanded by penetrable walls, S_p exhibits an entirely different behavior, because when an atom starts to be confined, S_p delivers values less than those observed for the free system, in the same way that the results presented by impenetrable walls. However, from a confinement radius, S_p shows increments, and precisely in these regions, the spatial restrictions spread to the electron density. Thus, from results presented in this work, the Shannon entropy can be used as a tool to measure the electron density delocalization for many-electron atoms, as the hydrogen atom confined in similar conditions.

KEYWORDS

confined atoms, correct asymptotic behavior, Hartree–Fock, Shannon entropy, wave-function

1 | INTRODUCTION

The confined atoms model is an important topic in physics and chemistry since atoms under spatial restrictions exhibit unusual characteristics, which differ to those on the same systems without such constraints. For example, effects over atoms confined by the fullerene have been analyzed using a model with a radial potential similar to a shell with width and size fitted to reproduce experimental information.^[1–3] The simulation of the hydrogen atom submitted to high external pressures is another example of confined atoms.^[4–9] In this case, the hydrogen atom was clamped at the center of one sphere, of radius R_c , with impenetrable walls and consequently, wave-function or electron-density satisfy Dirichlet's boundary conditions. On this line, walls with infinite potential have been applied to study many-electron atoms, using wave-function techniques^[10–16] or the density functional theory,^[17,18] and some of these results have been contrasted with experimental values to predict $s - d$ electronic transitions observed when some metals are submitted to high pressures.^[19,20] In early stages of the quantum mechanics, Sommerfeld proposed that positive eigenvalues found under this model indicate an electron delocalization.^[5,21] Naturally, it is not easy to probe such a delocalization in systems where spatial restrictions trap electrons instead of the nuclear attraction.^[22–28]

The confinement by impenetrable boxes overestimates the response of physical observables, and, therefore, penetrable walls are more convenient to contrast the corresponding results with an experimental counterpart.^[29–33] Such a model was proposed by Gorecki and Byers-Brown to reproduce the behavior of the helium atom submitted to high pressures.^[29] However, these walls impose one confinement which is not easy to implement in the solution of Hartree–Fock (HF) or Kohn–Sham equations. Very recently, Rodriguez-Bautista et al. have proposed one basis set, with the correct asymptotic behavior, to study many-electron atoms confined by penetrable walls, to solve the corresponding HF equations,^[33] and Martínez-Sánchez et al. applied such a strategy to solve the Kohn–Sham equations to study the performance of some exchange-correlation functionals.^[34] Rodriguez-Bautista et al. found for some atoms an important delocalization of the electron-density by analyzing the radial distribution

function of this quantity.^[33] Evidently, we need a tool to give a measure of the delocalization of the electron-density of confined atoms by penetrable walls, which is an important topic of this article.

Bialynicki-Birula and Rudnicki,^[35] have interpreted the information entropy as the uncertainty associated with the position of one particle, giving in this way one degree of localization-delocalization. They showed, analyzing few simple systems, that the information entropy is more useful than the usual uncertainty relations. Panos et al.^[36] used numerical data from HF calculations for *free* neutral atoms, to compute the Shannon entropy in configuration, S_p , and momentum spaces, and the corresponding total entropy, for a set of atoms with atomic number $Z \leq 50$. One conclusion from that study mention that S_p shows small values for high atomic numbers, giving one idea about of the shell structure. In particular, for noble gases (He, Ne, Ar, and Kr), the curve of $S_p(Z)$ exhibits one minimum. The size of one atom, through the electron density, $\rho(r)$, is the support of their explanation. From figure 3.1 of Ref. [36], $S_p(\text{Ar}) < S_p(\text{Ne})$, even though the Ne atom is more compact than the Ar atom. Furthermore, it is worth to note that the standard deviation and the Shannon information entropy, for one particle, provide measures with different meaning, in particular, the probability distribution gives inconsistent interpretations.^[37,38]

Shannon entropy^[39] has recently received significant attention in connection with studies of one- and few- electron atoms confined by impenetrable boxes.^[40–42] It is worth to note that for a strong confinement regime (small cavity dimensions) this quantity, in the position space becomes negative. In particular, Sen found that the lower confinement radius, the lower the Shannon entropy.^[40] Recently the information entropy was computed for the hydrogen atom confined by a spherical penetrable wall.^[42] In that report, Aquino et al. showed that when the confinement starts to be present on this atom, the Shannon entropy acquires smaller values than that observed for the *free* system. However, for small confinement radii and depending on the barrier height, such an entropy is increased importantly, which is not present when an impenetrable wall confines to the same atom.^[42] Thus, the aim of this report is the study of the Shannon entropy in configuration space for several many-electron atoms confined by penetrable walls, and test its applicability to describe electron-density delocalization. In our best of knowledge, this is the first study of the Shannon entropy of many-electron atoms confined by penetrable walls.

2 | METHODOLOGY

2.1 | HF equations for many-electron atoms confined by penetrable walls

In this work, the confinement on atomic systems is through the external potential, $v(r)$, with the form

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < R_c, \\ U_0 & r \geq R_c, \end{cases} \quad (1)$$

where R_c is the confinement radius, Z the atomic number, and U_0 one constant potential. For many-electron atoms, the HF method uses one Slater determinant, as wave-function, which is build with spin-orbitals, χ_i . Thus, the total energy has the expression

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle, \quad (2)$$

with

$$\langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle = \int dx \chi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) \right) \chi_i(\mathbf{x}), \quad (3)$$

$$\langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle. \quad (4)$$

The general form of these two-electron integrals is

$$\langle \chi_l \chi_m | \chi_n \chi_p \rangle = \iint dx_1 dx_2 \chi_l^*(\mathbf{x}_1) \chi_m^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_n(\mathbf{x}_1) \chi_p(\mathbf{x}_2). \quad (5)$$

The spin-orbitals are written as $\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\sigma(\omega)$ with $\sigma = \alpha$ or $\sigma = \beta$. Within the Roothaan's approach, the orbitals, $\psi(\mathbf{r})$, are expressed as a linear combination of K functions ϕ_μ ,

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K c_\mu^i \phi_\mu(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Using this expression on Equation 2, the coefficients that minimize the energy must satisfy the equation

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (7)$$

Where \mathbf{S} and \mathbf{F} represent the overlap and Fock matrices, respectively.

For spherically symmetric external potentials, the most appropriate form to represent one function within the basis set is

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}) = Y_{l_{\mu}, m_{\mu}}(\Omega) f_{\mu}(r). \quad (8)$$

For one confinement imposed by Equation 1, recently,^[33] the basis set

$$f_{\mu}(r) = \begin{cases} f^{-}(r) = N_{\mu}^{-} r^{n_{\mu}-1} e^{-\zeta_{\mu} r} & r < R_c, \\ f^{+}(r) = N_{\mu}^{+} r^{-l_{\mu}-1} e^{-\alpha_{\mu} r} & r \geq R_c, \end{cases} \quad (9)$$

has been proposed in the Roothaan's context. Naturally, these functions are quite different than those functions used for a confinement imposed by impenetrable walls,

$$f_{\mu}(r) = N_{\mu} r^{n_{\mu}-1} e^{-\zeta_{\mu} r} \left(1 - \frac{r}{R_c}\right). \quad (10)$$

The continuity for Equation 9 on functions f^{-} and f^{+} is ensured by imposing

$$f^{-}(r=R_c) = f^{+}(r=R_c), \quad (11)$$

and

$$\frac{1}{f^{-}} \frac{df^{-}}{dr} \Big|_{r=R_c} = \frac{1}{f^{+}} \frac{df^{+}}{dr} \Big|_{r=R_c}. \quad (12)$$

In this approach, the parameter ζ must be optimized for each function in the basis set, since Equations 11 and 12 connect ζ and α . In this report, we have used even-tempered orbital functions, where two parameters determine the exponents; $\zeta_k = \tau(\theta)^k$ with $k=1, 2, \dots, P$ where P represents the number of functions of one type used in the basis set.^[43] In this work, a stochastic method defines the best values for τ and θ , where τ and θ are obtained randomly in the intervals $\tau \in (0.0, 4.1]$ and $\theta \in (1.1, 4.2]$, in this case, the lower limits are equal to those used by Raffinetti.^[43] For free atoms, these ranges for τ and θ do not present problems, and the optimization process is quite smooth. However, for confined atoms, sometimes the lower limit must be changed to satisfy Equation 12 because ζ_{μ} and α_{μ} must be positive. From this sampling, the parameters with the best cusp condition^[44] and the lowest energy are used as starting point to be optimized using the gradient as the main criterium to find the local minimum.

2.2 | The Shannon entropy

The Shannon information entropy in the configuration space is defined^[35-39,41,42,45-53] as

$$S_p = - \int \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (13)$$

Where ρ is the electron-density, which is normalized to the number of electrons in the atom. In the frame of the HF approach, ρ is obtained from spin-orbitals, which are integrated over the spin coordinate, ω , to obtain

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} \int d\omega \chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_i(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} \Phi_i^*(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}), \quad (14)$$

or in terms of the basis set

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu, \nu=1}^K \sum_{i=1}^{\text{occ}} c_{\mu}^{i*} c_{\nu}^i Y_{l_{\mu}, m_{\mu}}^*(\Omega) Y_{l_{\nu}, m_{\nu}}(\Omega) f_{\mu}^*(r) f_{\nu}(r), \quad (15)$$

in these equations, occ represents the number of occupied orbitals.

Gadre et al.^[45] have analyzed in detail this entropy for the ground state and few excited states of several many-electron *free* atoms, neutral and ions. In their calculations, they used HF wave functions from Clementi and Roetti tables^[54] and, the electron-density used as an entry in Equation 13 was the spherical average of Equation 15. Gadre et al.^[45] found that the bigger atomic number, the smaller S_p values. Although these authors found that Ne and Ar are exceptions; such behavior was commented in section 1.

In the same direction of Gadre et al.,^[45] we use HF wave functions to get the electron-density by solving the corresponding one-electron equations with the MEXICA-C code,^[12,16] with Equation 9 as the basis set. To obtain S_p , in this work, the spherical average of the electron-density is obtained for each confinement radius.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 | Electron-density delocalization for the hydrogen atom confined by penetrable walls

Before we start with results of many-electron atoms, we want to remark several facts involved with penetrable spherical potentials for the hydrogen atom. Analyzing the corresponding Schrödinger equation in the region $r \geq R_c$, bounded states are those which orbital values are less than U_0 . For

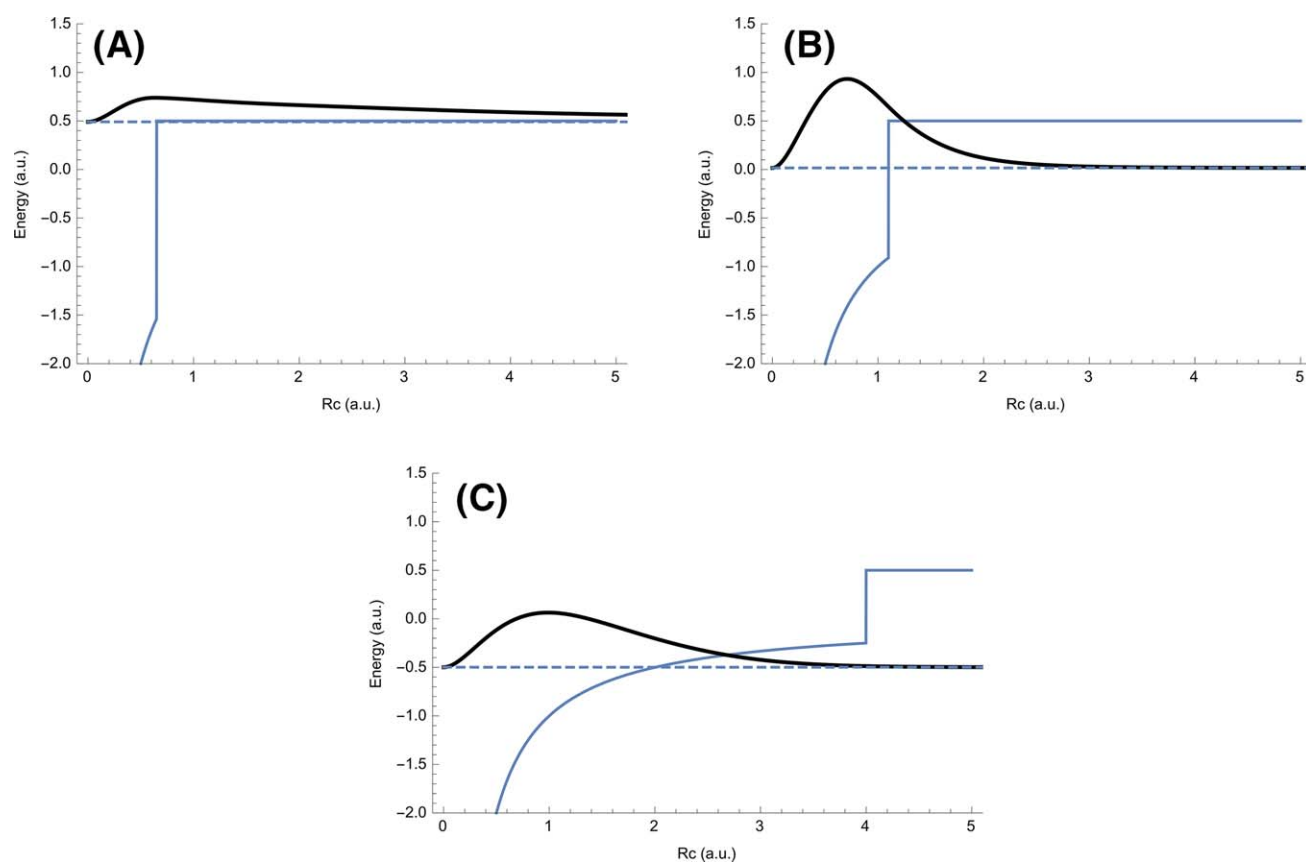


FIGURE 1 Radial distribution function for hydrogen atom confined by one constant potential ($U_0=0.5$ a.u.). (A) $R_c=0.65$ a.u. (B) $R_c=1.1$ a.u. (C) $R_c=4.0$ a.u. The dotted line indicates the corresponding orbital energy in atomic units

the limit $R_c \rightarrow \infty$, $-Z/r$ imposes the reference over bounded states, that is, zero. In other words, when the confinement wall is significant on the orbital energies then this potential impose the reference on the bounded states. Therefore, we can obtain bounded states with positive orbital energies.

Let us see some examples for the simplest system; the hydrogen atom confined by a penetrable potential well with $U_0=0.5$ a.u. This potential for three different values of R_c and the radial distribution function of the electron-density are presented in Figure 1. For these three values of R_c , the states of the hydrogen atom are bounded with orbital energies 0.4908, 0.1583, and -0.4945 a.u. for $R_c=0.65, 1.10,$

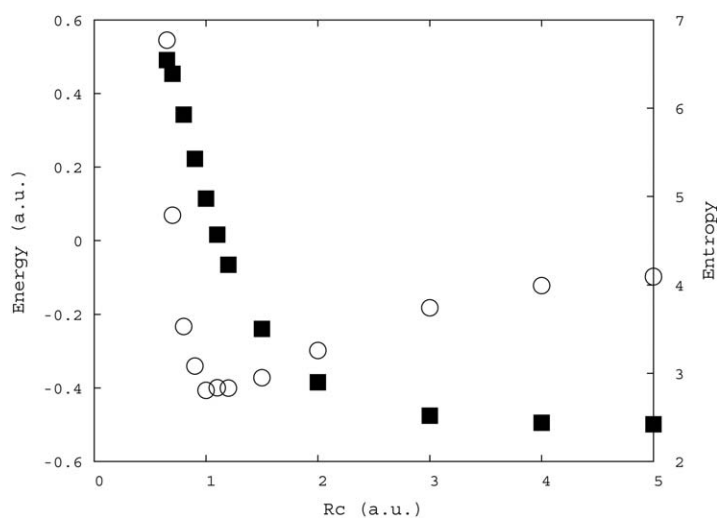


FIGURE 2 Shannon entropy (circles) and orbital energy (squares) for the hydrogen atom confined by spherical penetrable walls with $U_0=0.5$ a.u.

TABLE 1 Total energy (E_{HF}) and the highest occupied atomic orbital (ε_{H}) for Li, Be, N, Na, Mg, and P atoms confined by a constant potential with $U_0=0.0, 0.5$ and, ∞ a.u.

	R_c	$U_0=0.0$ a.u.		$U_0=0.5$ a.u.		$U_0=\infty$ a.u.	
		ε_{H}	E_{HF}	ε_{H}	E_{HF}	ε_{H}	E_{HF}
Li	2.5	-0.0105	-7.2464	0.2177	-7.0172	0.7298	-6.4957
	3.0	-0.0644	-7.3007	0.0632	-7.1727	0.4076	-6.8250
	4.0	-0.1403	-7.3766	-0.0889	-7.3252	0.0311	-7.2049
	8.0	-0.1948	-7.4312	-0.1927	-7.4290	-0.1887	-7.4250
	30.0	-0.1964	-7.4328	-0.1964	-7.4328	-0.1964	-7.4328
Be	1.5	-0.0105	-13.6445	0.4055	-12.9055	2.7435	-9.1549
	2.5	-0.2058	-14.2996	-0.0476	-14.0977	0.5445	-13.1583
	5.0	-0.3010	-14.5620	-0.2858	-14.5489	-0.2525	-14.5097
	8.0	-0.3089	-14.5728	-0.3082	-14.5724	-0.3064	-14.5712
	30.0	-0.3093	-14.5730	-0.3093	-14.5730	-0.3093	-14.5730
N	0.8	-0.0747	-46.7843	0.3543	-45.2530	14.4633	-6.3875
	1.0	-0.1958	-49.7969	0.1050	-48.7928	7.0306	-28.8251
	2.0	-0.5125	-54.0308	-0.3898	-53.8385	0.3094	-52.1568
	8.0	-0.5709	-54.4045	-0.5709	-54.4045	-0.5709	-54.4045
	30.0	-0.5709	-54.4045	-0.5709	-54.4046	-0.5709	-54.4045
Na	3.0	-0.0324	-161.7065	0.1326	-161.5379	0.6125	-161.0344
	4.0	-0.1139	-161.7902	-0.0499	-161.7255	0.0986	-161.5748
	6.0	-0.1694	-161.8460	-0.1537	-161.8302	-0.1311	-161.8074
	8.0	-0.1799	-161.8566	-0.1764	-161.8531	-0.1716	-161.8483
	30.0	-0.1822	-161.8590	-0.1822	-161.8589	-0.1822	-161.8589
Mg	2.0	-0.0197	-198.8631	0.3527	-198.2199	2.5234	-194.2352
	3.5	-0.1972	-199.4769	-0.0985	-199.3589	0.1509	-198.9657
	5.0	-0.2381	-199.5887	-0.2100	-199.5611	-0.1558	-199.4874
	8.0	-0.2520	-199.6138	-0.2495	-199.6120	-0.2457	-199.6088
	30.0	-0.2531	-199.6146	-0.2531	-199.6146	-0.2531	-199.6146
P	2.0	-0.2062	-339.1895	0.0426	-338.5857	1.7568	-333.2566
	3.0	-0.3487	-340.4726	-0.2497	-340.3130	0.1162	-339.4248
	5.0	-0.3879	-340.7106	-0.3769	-340.6994	-0.3480	-340.6588
	8.0	-0.3920	-340.7192	-0.3917	-340.7191	-0.3910	-340.7185
	30.0	-0.3921	-340.7193	-0.3921	-340.7193	-0.3921	-340.7193

All quantities are in hartrees.

and 4.00 a.u., respectively. It is evident, in this figure, that for $R_c=1.10$ a.u. the electron-density is localized between $r=0.0$ and $r=3.5$ a.u. A minor localization is observed for $R_c=4.0$ a.u.; here, the radial distribution function is canceled right where the constant potential appears. However, a large delocalization is observed for $R_c=0.65$ a.u. Clearly, for this case, the radial distribution function is not canceled within the scale considered for this plot. Thus, for this atom, an important delocalization is observed when the orbital energy is close to the barrier height. Therefore, for this simplest atom, we can appreciate confinements where the electron-density is localized or delocalized.

Evidently, this analysis is visual, and we need one quantity to measure such a delocalization. Aquino et al.^[42] have reported the behavior of S_p for the hydrogen atom confined by a penetrable wall. One conclusion obtained by these authors is that for some regions this quantity is increased or decreased depending on the barrier height and its position. In Figure 2, we are presenting S_p and the orbital energy (ε) for the hydrogen atom

TABLE 2 Total energy (E_{HF}) and the highest occupied atomic orbital (ε_{H}) for He, Ne, and Ar atoms confined by a constant potential with $U_0=0.0, 0.5,$ and ∞ a.u

	R_c	$U_0=0.0$ a.u.		$U_0=0.5$ a.u.		$U_0=\infty$ a.u.	
		ε_{H}	E_{HF}	ε_{H}	E_{HF}	ε_{H}	E_{HF}
He	0.5	-0.1974	-0.6408	0.1903	0.0308	13.2845	22.7908
	0.7	-0.4981	-1.6253	-0.2159	-1.2065	5.3728	7.9730
	1.0	-0.7219	-2.3475	-0.5466	-2.1290	1.5465	1.0612
	4.0	-0.9176	-2.8615	-0.9169	-2.8611	-0.9126	-2.8586
	30.0	-0.9180	-2.8617	-0.9180	-2.8617	-0.9180	-2.8617
Ne	0.7	-0.3708	-116.1346	-0.0085	-114.6102	14.1776	-53.2431
	1.5	-0.8019	-127.8175	-0.6487	-127.5328	0.8022	-123.3147
	2.5	-0.8385	-128.5098	-0.8080	-128.4788	-0.6289	-128.1956
	5.0	-0.8503	-128.5470	-0.8500	-128.5469	-0.8486	-128.5462
	30.0	-0.8504	-128.5471	-0.8504	-128.5471	-0.8504	-128.5471
Ar	2.0	-0.5504	-525.6906	-0.3610	-525.2405	0.9959	-520.3679
	3.0	-0.5801	-526.7128	-0.5226	-526.6286	-0.2784	-526.0565
	5.0	-0.5901	-526.8160	-0.5869	-526.8138	-0.5753	-526.8018
	6.0	-0.5908	-526.8173	-0.5901	-526.8169	-0.5877	-526.8151
	30.0	-0.5910	-526.8175	-0.5910	-526.8175	-0.5910	-526.8175

All quantities are in hartrees.

confined by a penetrable wall with $U_0=0.5$ a.u., and different R_c values. The Shannon entropy has its lowest value around $R_c = 1.0$ a.u., and the external potential still bounds the corresponding orbital. The Shannon entropy shows its biggest values when the orbital energy is close to the barrier height. This case is present in Figure 1A, where the electron-density is delocalized over a broad region. Thus, the Shannon entropy can be used as a descriptor to measure delocalization for the electron-density, at least for the hydrogen atom confined by penetrable walls.

3.2 | Shannon entropy as descriptor of electron-density delocalization for many-electron atoms

In this report, nine many-electron atoms have been considered: He, Li, Be, N, Ne, Na, Mg, P, and Ar. He, Be, Ne, Mg, and Ar are closed-shell atoms and Li, N, Na, and P are open-shell systems. For all these atoms, the exponents in the basis set have been optimized for each confinement radius. This enormous task was the most expensive computational part of this study since the stochastic method mentioned in section 2 was used to optimize the basis set for each atom over each confinement radius. Always the quality on the wave-function was confirmed through the cusp condition. In Tables 1 and 2, total energy (E_{HF}) and the highest occupied atomic orbital (ε_{H}) are reported, for open- and closed-shell atoms, as a function of U_0 for few confinement radii. In all cases, for $R_c=30.0$ a.u.; such that no changes were observed on E_{HF} and ε_{H} when the confinement radius was increased. Thus, $R_c=30.0$ a.u. represents the practical infinity for the atoms studied in this report and corresponds to *free* atoms.

From these tables it is clear the impact of U_0 over E_{HF} and ε_{H} , for a fixed R_c ; the bigger U_0 , the bigger E_{HF} or ε_{H} . This conclusion is valid for open- and closed-shell atoms studied in this work. Evidently, each atom has a particular response to the confinement. For the tested confined atoms, the changes on E_{HF} and ε_{H} were more pronounced for Li, Na, followed by Be, Mg and finally N, P. The noble gases under confinement show the smallest responses on total or orbital energies. In fact, quite small confinement radii are needed to observe important changes over these atoms, in particular for ε_{H} where it was not possible to obtain values close to the U_0 imposed over these systems since linear dependence problems were observed with the used basis set. It is important to mention that the even-tempered basis set scheme avoids in many cases the linear dependence, unfortunately for small confinement radii such a problem is presented and, therefore, an alternative method to solve the HF equations is required to tackle this issue.^[15]

Naturally, confinements effects over atoms must be reflected not just in global properties, like total and orbital energies; also local properties must be modified by spatial restrictions. The radial distribution function (RDF) is the local quantity analyzed in this article, which is defined as

$$\text{RDF}(r)=4\pi r^2\rho(r). \quad (16)$$

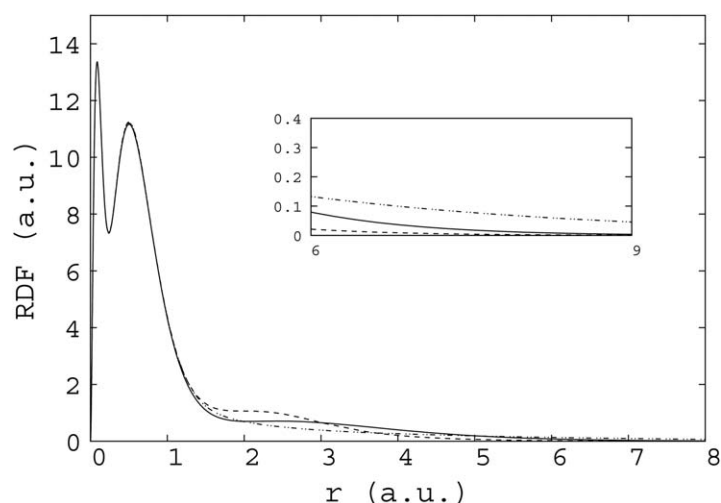


FIGURE 3 Radial distribution function (RDF) for Mg confined by a constant potential ($U_0=0.0$ a.u.) with three confinement radii, $R_c=2.0$ (dotted-dashed line), 3.0 (dashed line), and 30.0 a.u. (solid line)

On this way, Figure 3 presents the RDF for Mg confined by three confinement radii, 2.0, 3.0 and 30.0 a.u. and one constant potential, $U_0=0.0$ a.u. In this plot, the solid line corresponds to $R_c=30.0$ a.u., which is related to the free atom. For $R_c=3.0$ a.u., the RDF (dashed line) goes below of the previous RDF and is canceled around 8.0 a.u., in this sense, the electron-density is more localized when the Mg is confined at $R_c=3.0$ a.u., than that obtained for the free atom. Such a result suggests that the confinement induces localization on the electron-density. However, when the constant potential is imposed at $R_c=2.0$ a.u., one important effect goes into the scene. By looking through Table 1 is clear that ϵ_H is reaching the zero and for a smaller R_c , the external potential (nucleus and U_0) will not trap this state. The result of this effect is mapped on RDF, since from Figure 3, it is clear that the dashed-dotted line goes above of solid and dashed lines for $r > 6.0$ a.u. In this sense, the electron-density is delocalized. This effect was observed for the first time by Rodriguez-Bautista et al. for Be.^[33] Therefore, for atoms confined by a constant potential, the confinement not always implies localization on the electron-density, which is correct for confinements imposed by impenetrable walls. Instead of this behavior, the detachment of the highest occupied atomic orbital could be induced by the confinement imposed by penetrable walls, and this effect is reflected over the electron-density, which is spread over a large region.

The results obtained for the confined hydrogen atom by Aquino et al., and revisited in section 3.1, suggest the Shannon entropy as one descriptor to explore the delocalization of the electron-density since from Figure 2, S_p is increased dramatically when the orbital

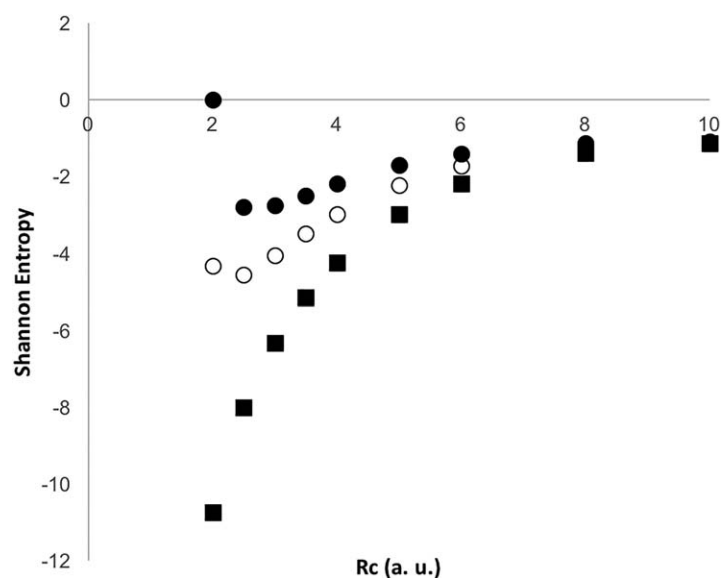


FIGURE 4 Shannon entropy for Mg confined by a constant potential with $U_0=0.0$ a.u. (solid circles), $U_0=0.5$ a.u. (blank circles), and $U_0=\infty$ a.u. (solid squares)

TABLE 3 Shannon entropy of the nonconfined atoms considered in this work

H		He					
4.14		4.01					
Li		Be		N		Ne	
7.81		8.95		5.98		-2.47	
Na		Mg		P		Ar	
-0.75		-1.07		-5.24		-13.62	

All quantities are in atomic units.

energy has one value close to that imposed by the constant potential. With this idea, S_p for Mg is depicted in Figure 4 for several confinement radii and three values of U_0 . For this atom, $S_p(R_c=30.0)=-1.07$ a.u., and presents important changes when this is confined by a constant potential. For $U_0=0.0$ a. u. and $R_c=3.0$ a.u., the Shannon entropy exhibits one of the lowest values, precisely in this confinement the RDF exhibits an important localization, as it was discussed above, and for $R_c=2.0$ a.u., the entropy is greater than the corresponding value of the free atom. For this confinement radius, the RDF exhibits the largest delocalization in Figure 3. Figure 4 shows one important result when an atom starts to be confined; the entropy is lower than that obtained when the atom is free, and this quantity will exhibit one minimum if one electron in the atom has the possibility to escape. Clearly, for a confinement imposed by impenetrable walls, the Shannon entropy will always be reduced when the confinement radius is decreased, as it has been reported for light atoms confined by impenetrable walls.^[40,55]

Shannon entropy exhibits positive or negative values for free atoms, this quantity is reported in Table 3 for $R_c=30.0$ a.u. Some of these values coincide with those reported in other works where HF wave functions have been used to estimate S_p .^[45] From here, for the study of S_p as a function of the confinement radius is not convenient to include the value of this quantity for the free atom, instead of this procedure, it is better to use the difference $S_p(R_c)-S_p(\text{free})$. In this way, the zero will always be the reference since when $R_c \rightarrow \infty$, $S_p(R_c) \rightarrow S_p(\text{free})$ independently of the considered atom.

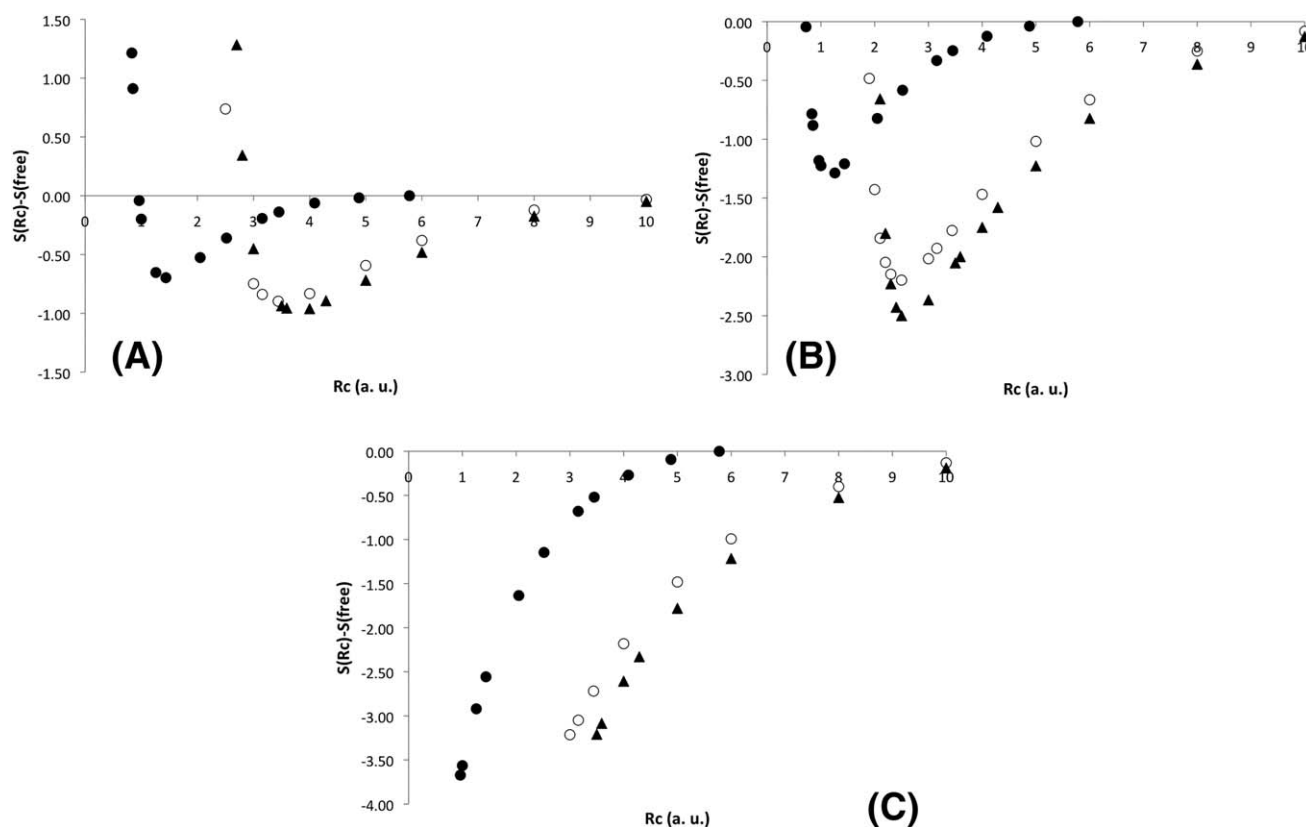


FIGURE 5 Shannon entropy referred to the free atom for H (solid circles), Li (blank circles), and Na (triangles) confined by a constant potential. (A) $U_0=0.0$ a.u. (B) $U_0=0.5$ a.u. (C) $U_0=\infty$ a.u.

The Shannon entropy for H, Li, and Na is presented in Figure 5. For this case, three different values were considered for U_0 : $U_0=0.0, 0.5,$ and ∞ a.u. Solid circles correspond to results related to H, blank circles to Li and triangles to Na. From this figure, the characteristics observed for Mg are also exhibited by H, Li, and Na. Several results are obtained from Figures 4 and 5. For one atom: (1) The position of the minimum exhibited by S_p depends on the barrier height of U_0 . For large barrier heights, the electron-density will be localized within a large range of confinement radii, and the delocalization will be present just for very small confinement radii. In particular, for confinements imposed by impenetrable walls, the Shannon entropy will always be reduced for high confinements (small R_c). (2) The Shannon entropy evaluated at the position of the minimum exhibits deeper values for large U_0 .

By comparing results among different atoms, the Shannon entropy response depends basically on the extension of the electron-density, which is related to the polarizability exhibited by each atom. Thus, in our study for He, Ne, and Ar atoms, the minima for S_p are reached for quite small confinement radii. For example, when $U_0=0.0$ a.u. the minimum for He is obtained at 0.8 a. u., which represents one change of 25 eV over the total energy. For Ne, such a minimum was not obtained, even when this atom was confined at $R_c=0.7183$ a.u., which represents one change on the total energy of 338 eV, and a similar result was obtained for Ar. For N and P, the minima were obtained for $R_c=1.0$ and 2.0 a.u., respectively, which are small compared with Li and Na, where the minima were obtained for $R_c>3.0$ a.u. The results observed for the hydrogen atom confined by penetrable walls are similar to those obtained for many-electron atoms. The results obtained for S_p for all atoms are reported in the Supporting Information.

4 | CONCLUSIONS

In this work, the Shannon entropy was computed for the ground state of 10 atoms, H, He, Li, Be, N, Ne, Na, Mg, P, and Ar, which were confined by spherical penetrable barriers. The Shannon entropy, S_p , was explored by moving two parameters on the confinement potential, the barrier height (U_0) and the confinement radius (R_c). For a fixed U_0 , in initial stages of the confinement, S_p exhibits smaller values than that obtained for a free atom, however, this behavior is not preserved for some confinement radii since for small R_c the Shannon entropy is increased. Such an increment is associated with orbital energies close to U_0 , where the electron-density is delocalized. Thus, we associate the increments on S_p as indicators of electron-density delocalization. This observation was done previously for the hydrogen atom confined by penetrable walls, where many of the characteristic observed in this study are preserved, and for nonconfined molecules where the localization of the electron density can be analyzed by this descriptor.^[56] Evidently, there are differences depending on the position of an atom in the Periodic Table, since the effect observed on S_p is more dramatic for atoms with high polarizability. Besides, the Shannon entropy evaluated for atoms confined by impenetrable walls always decrease when the atom is confined, indicating that we cannot find delocalization in that model, which is in accord with physical intuition. Therefore, the Shannon entropy in configuration space, is a useful tool to study localization-delocalization of the electron-density in many-electron atoms confined by penetrable walls.

In this study, one Slater determinant was used to represent the wave-function. Naturally, we expect slight changes in some S_p values if correlated wave-functions are used. However, the key features of this property will remain since the electrostatic and exchange contributions command on correlation effects. Evidently, this hypothesis must be confirmed with sophisticated techniques as those published recently only for confinements imposed by impenetrable walls,^[13,14,28,57] where the new basis set used in this article has not been tested.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the facilities provided by the Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo at the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. M. Rodriguez-Bautista thanks CONACYT, México, the scholarship 283261.

ORCID

Norberto Aquino  <http://orcid.org/0000-0002-3795-0304>

Jorge Garza  <http://orcid.org/0000-0003-4249-6078>

REFERENCES

- [1] J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, P. A. Lakshmi, S. T. Manson, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **1999**, 32, L239.
- [2] A. Cortés-Santiago, R. Vargas, J. Garza, *J. Mex. Chem. Soc.* **2012**, 56, 270.
- [3] A. S. Baltentkov, S. T. Manson, A. Z. Msezane, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2015**, 48, 185103.
- [4] A. Michels, J. De Boer, A. Bijl, *Physica* **1937**, 4, 981.
- [5] A. Sommerfeld, H. Welker, *Ann. Phys.* **1938**, 32, 56.

- [6] S. R. de Groot, C. A. ten Seldam, *Physica* **1946**, 12, 669.
- [7] E. V. Ludeña, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 468.
- [8] S. Goldman, C. Joslin, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6021.
- [9] N. Aquino, *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, 54, 107.
- [10] E. V. Ludeña, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 1770.
- [11] J. P. Connerade, V. Dolmatov, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **1998**, 31, 3557.
- [12] J. Garza, J.-M. Hernández-Pérez, J.-Z. Ramírez, R. Vargas, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2012**, 45, 015002.
- [13] A. Sarsa, C. Le Sech, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 2786.
- [14] A. Sarsa, E. Buendía, F. J. Gálvez, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2016**, 49, 145003.
- [15] T. D. Young, R. Vargas, J. Garza, *Phys. Lett. A* **2016**, 380, 712.
- [16] E. García-Hernández, C. Díaz-García, R. Vargas, J. Garza, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2014**, 47, 185007.
- [17] J. Garza, R. Vargas, A. Vela, *Phys. Rev. E* **1998**, 58, 3949.
- [18] S. A. Cruz, *Adv. Quantum Chem.* **2009**, 57, 255.
- [19] K. D. Sen, J. Garza, R. Vargas, A. Vela, *Proc. Indian Natl. Sci. Acad.* **2004**, 70A, 675.
- [20] D. Guerra, R. Vargas, P. Fuentealba, J. Garza, *Adv. Quantum Chem.* **2009**, 58, 1.
- [21] J. P. Connerade, P. Kengkan, R. Semaoune, *J. Chin. Chem. Soc.* **2001**, 48, 265.
- [22] J. Garza, R. Vargas, A. Vela, K. D. Sen, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, 501–502, 183.
- [23] J. P. Connerade, V. Dolmatov, P. A. Lakshmi, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2000**, 33, 251.
- [24] J. Garza, R. Vargas, N. Aquino, K. D. Sen, *J. Chem. Sci.* **2005**, 117, 379.
- [25] N. Aquino, J. Garza, A. Flores-Riveros, J. F. Rivas-Silva, K. D. Sen, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 054311.
- [26] J. Garza, R. Vargas, *Adv. Quantum Chem.* **2009**, 57, 241.
- [27] E. M. Nascimento, F. V. Prudente, M. N. Guimaraes, A. M. Maniero, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2011**, 44, 015003.
- [28] A. Sarsa, E. Buendía, F. J. Gálvez, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2014**, 47, 185002.
- [29] J. Gorecki, W. Byers-Brown, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **1988**, 21, 403.
- [30] E. Ley-Koo, S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 351.
- [31] J. L. Marin, S. A. Cruz, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **1991**, 24, 2899.
- [32] J. L. Marin, S. A. Cruz, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **1992**, 25, 4365.
- [33] M. Rodríguez-Bautista, C. Díaz-García, A. M. Navarrete-López, R. Vargas, J. Garza, *J. Chem. Phys.* **2015**, 143, 34103.
- [34] M.-A. Martínez-Sánchez, M.-R. Bautista, R. Vargas, J. Garza, *Theor. Chem. Acc.* **2016**, 135, 207.
- [35] I. Bialynicki-Birula, L. Rudnicki, in *Statistical Complexity, Applications in Electronic Structure*, Springer, London **2011**, pp. 1–34.
- [36] C. P. Panos, K. C. Chatzisavvas, C. C. Moustakidis, N. Nikolaidis, S. E. Massen, K. D. Sen, *Statistical Complexity, Applications in Electronic Structure*, Springer, London **2011**, pp. 49–64.
- [37] H. H. Corso, H. G. Laguna, R. P. Sagar, *J. Math. Chem.* **2012**, 50, 233.
- [38] H. H. Corso, E. Castaño, H. G. Laguna, R. P. Sagar, *J. Math. Chem.* **2013**, 51, 179.
- [39] C. E. Shannon, *Bell Syst. Tech.* **1948**, 27, 379.
- [40] K. D. Sen, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 074110.
- [41] A. K. Roy, *Int. J. Quantum Chem.* **2015**, 115, 937.
- [42] N. Aquino, A. Flores-Riveros, J. F. Rivas-Silva, *Phys. Lett. A* **2013**, 377, 2062.
- [43] R. C. Raffanetti, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 5936.
- [44] T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.* **1957**, 10, 151.
- [45] S. R. Gadre, S. B. Sears, S. J. Chakravorty, R. D. Bendale, *Phys. Rev. A* **1985**, 32, 2602.
- [46] S. R. Gadre, R. D. Bendale, S. P. Gejji, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 117, 138.
- [47] R. P. Sagar, J. C. Ramírez, R. O. Esquivel, M. Ho, V. H. Smith, *Phys. Rev. A* **2001**, 63, 022509.
- [48] J. Sañudo, R. López-Ruiz, *Phys. Lett. A* **2008**, 372, 5283.
- [49] A. Nagy, K. D. Sen, H. E. Montgomery, *Phys. Lett. A* **2009**, 373, 2552.
- [50] R. J. Yáñez, W. Van Assche, J. S. Dehesa, *Phys. Rev. A* **1994**, 50, 3065.
- [51] P. A. Bouvrie, J. C. Angulo, J. S. Dehesa, *Physica A* **2011**, 390, 2215.
- [52] L. Rudnicki, P. Sánchez-Moreno, J. S. Dehesa, *J. Phys. A Math. Theor.* **2012**, 45, 225303.
- [53] S. P. Fazal, K. D. Sen, G. Gutiérrez, P. Fuentealba, *Indian J. Chem. Sect A Inorg. Phys. Theor. Anal. Chem.* **2000**, 39, 48.
- [54] E. Clementi, C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, 14, 177.
- [55] L. G. Jiao, L. R. Zan, Y. Z. Zhang, Y. K. Ho, *Int. J. Quantum Chem.* **2017**, 117, e25375.

[56] M. Ho, V. H. Smith, D. F. Weaver, C. Gatti, R. P. Sagar, R. O. Esquivel, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5469.

[57] F. J. Gálvez, E. Buendía, A. Sarsa, *Int. J. Quantum Chem.* **2017**, *117*, e25421.

SUPPORTING INFORMATION

Additional Supporting Information may be found online in the supporting information tab for this article.

How to cite this article: Rodriguez-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.* 2017;e25571. <https://doi.org/10.1002/qua.25571>

Bibliografía

- [1] Skoog, D. A. and West, D. N. and Holler, F. J., *Fundamentos de Química Analítica*. Reverté, 1997.
- [2] N. E. Good, G. D. Winget, W. Winter, T. N. Connolly, S. Izawa, and R. M. M. Singh, “Hydrogen Ion Buffers for Biological Research,” *Biochemistry*, vol. 5, p. 467–477, 1966.
- [3] D. Bashford and M. Karplus, “pKa’s of ionizable groups in proteins: atomic detail from a continuum electrostatic model,” *Biochemistry*, vol. 29, p. 10219, 1990.
- [4] D. Perrin, B. Dempsey, and E. Serjeant, *pKa Prediction for Organic Acids and Bases*. Chapman and Hall, 1981.
- [5] A. L. Lehninger, *Principles of Biochemistry*. Freeman, 2005.
- [6] L.-P. Wang and T. Van Voorhis, “A polarizable QM/MM explicit solvent model for computational electrochemistry in water,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, p. 610, 2012.
- [7] R. Morrison and R. Boyd, *Química orgánica*. Pearson Educación, 1998.
- [8] R. Pagni, “Solvents and solvent effects in organic chemistry, third edition (christian reichardt),” *Journal of Chemical Education*, vol. 82, p. 382, 2005.
- [9] A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, “Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, p. 6378, 2009.

- [10] M. Born, "Volumen und hydrationswärme der ionen," *Zeitschrift für Physik*, vol. 1, p. 45, 1920.
- [11] J. Jortner and C. Coulson, "Environmental effects on atomic energy levels," *Molecular Physics*, vol. 4, p. 451, 1961.
- [12] J. H. McCreery, R. E. Christoffersen, and G. G. Hall, "The development of quantum mechanical solvent effect models. Macroscopic electrostatic contributions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 98, p. 7191, 1976.
- [13] V. García, D. Zorrilla, and M. Fernández, "Electronic confinement effects on the reaction field type calculations of solvent effects," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 113, p. 2172, 2013.
- [14] V. García, D. Zorrilla, J. Sánchez-Márquez, and M. Fernández-Núñez, "Simplified Box Orbitals (SBO) for H To Ar atoms: Exact expressions, SBO-3G approximations, and relations with the ZDO approximation," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 116, p. 1303, 2016.
- [15] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory (Dover Books on Chemistry)*. Dover Publications, new edition ed., July 1996.
- [16] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, "Quantum Mechanical Continuum Solvation Models," *Chemical Reviews*, vol. 105, p. 2999, 2005.
- [17] P. Claverie, J. P. Daudey, J. Langlet, B. Pullman, D. Piazzola, and M. J. Huron, "Studies of solvent effects. 1. Discrete, continuum, and discrete-continuum models and their comparison for some simple cases: Ammonium(1+) ion, methanol, and substituted ammonium(1+) ion," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 82, p. 405, 1978.
- [18] F. J. Luque, J. M. López, and M. Orozco, "Perspective on electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 103, p. 343, 2000.

- [19] L. Onsager, "Electric moments of molecules in liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 58, p. 1486, 1936.
- [20] J. G. Kirkwood, "Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application to zwitterions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 2, p. 351, 1934.
- [21] O. Tapia and J. Bertrán, eds., *Solvent Effects and Chemical Reactivity*, vol. 17. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [22] O. Tapia and O. Goscinski, "Self-consistent reaction field theory of solvent effects," *Molecular Physics*, vol. 29, p. 1653, 1975.
- [23] J. Tomasi and M. Persico, "Molecular interactions in solution: An overview of methods based on continuous distributions of the solvent," *Chemical Reviews*, vol. 94, p. 2027, 1994.
- [24] SCM, "Software for chemistry and materials." url:<https://www.scm.com/>, 2016.
- [25] S. Miertuš, E. Scrocco, and J. Tomasi, "Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects," *Chemical Physics*, vol. 55, p. 117, 1981.
- [26] S. Miertuš and J. Tomasi, "Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes," *Chemical Physics*, vol. 65, p. 239, 1982.
- [27] A. Klamt and G. Schuurmann, "COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient," *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, vol. 20, p. 799, 1993.
- [28] J. Andzelm, C. Kölmel, and A. Klamt, "Incorporation of solvent effects into density functional calculations of molecular energies and geometries," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 103, p. 9312, 1995.
- [29] E. V. Stefanovich and T. N. Truong, "Optimized atomic radii for quantum dielectric continuum solvation models," *Chemical Physics Letters*, vol. 244, p. 65, 1995.

- [30] T. N. Truong and E. V. Stefanovich, “A new method for incorporating solvent effect into the classical, ab initio molecular orbital and density functional theory frameworks for arbitrary shape cavity,” *Chemical Physics Letters*, vol. 240, p. 253, 1995.
- [31] A. Klamt, “Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, p. 2224, 1995.
- [32] A. Klamt, V. Jonas, T. Burger, and J. C. W. Lohrenz, “Refinement and Parametrization of COSMO-RS,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, p. 5074, 1998.
- [33] A. Klamt, “The COSMO and COSMO-RS solvation models,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 1, p. 699, 2011.
- [34] S. Wang, S. I. Sandler, and C.-C. Chen, “Refinement of COSMO–SAC and the Applications,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 46, p. 7275, 2007.
- [35] C.-M. Hsieh, S. I. Sandler, and S.-T. Lin, “Improvements of COSMO-SAC for vapor–liquid and liquid–liquid equilibrium predictions,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 297, p. 90, 2010.
- [36] R. Xiong, S. I. Sandler, and R. I. Burnett, “An improvement to COSMO-SAC for predicting thermodynamic properties,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 53, p. 8265, 2014.
- [37] E. V. Ludeña, “SCF Hartree–Fock calculations of ground state wavefunctions of compressed atoms,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 69, p. 1770, 1978.
- [38] M. N. Guimarães and F. V. Prudente, “A study of the confined hydrogen atom using the finite element method,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 38, p. 2811, 2005.
- [39] 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*, vol. 45, p. 015002, 2012.

- [40] A. Sarsa and C. Le Sech, “Variational monte carlo method with dirichlet boundary conditions: Application to the study of confined systems by impenetrable surfaces with different symmetries,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, p. 2786, 2011.
- [41] A. Sarsa, E. Buendía, and F. J. Gálvez, “Multi-configurational explicitly correlated wave functions for the study of confined many electron atoms,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 49, p. 145003, 2016.
- [42] J. Garza, R. Vargas, and A. Vela, “Numerical self-consistent-field method to solve the Kohn-Sham equations in confined many-electron atoms,” *Physical Review E*, vol. 58, p. 3949, 1998.
- [43] S. A. Cruz, “Thomas–Fermi–Dirac–Weizsäcker density functional formalism applied to the study of many-electron atom confinement by open and closed boundaries,” vol. 57 of *Advances in Quantum Chemistry*, p. 255, Academic Press, 2009.
- [44] P. K. Chattaraj, ed., *Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View*. CRC Press, 2009.
- [45] J. Garza, R. Vargas, A. Vela, and K. Sen, “Shell structure in free and confined atoms using the density functional theory ,” *Journal of Molecular Structure: {THEOCHEM}*, vol. 501–502, p. 183–188, 2000.
- [46] J. Garza, R. Vargas, N. Aquino, and K. D. Sen, “DFT reactivity indices in confined many-electron atoms,” *J. Chem. Sci.*, vol. 117, pp. 379–386, 2005.
- [47] J. Garza and R. Vargas, “Comparative study between the Hartree-Fock and Kohn-Sham models for the lowest singlet and triplet states of the confined helium atom,” *Adv. Quantum Chem.*, vol. 57, pp. 241–254, 2009.
- [48] N. Aquino, J. Garza, A. Flores-Riveros, J. F. Rivas-Silva, and K. D. Sen, “Confined helium atom low-lying S states analyzed through correlated Hylleraas wave functions and the Kohn-Sham model,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, p. 054311, 2006.

- [49] J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, and P. A. Lakshmi, “The filling of shells in compressed atoms,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 33, p. 251, 2000.
- [50] E. Ley-Koo and S. Rubinstein, “The hydrogen atom within spherical boxes with penetrable walls,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 71, p. 351, 1979.
- [51] 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*, vol. 143, 2015.
- [52] J. L. Marin and S. A. Cruz, “Use of the direct variational method for the study of one- and two-electron atomic systems confined by spherical penetrable boxes,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 25, p. 4365, 1992.
- [53] H. Eyring, G. Kimball, and J. Walter, *Quantum Chemistry*. Wiley, 1944.
- [54] I. Levine, *Physical chemistry*. McGraw-Hill, 2008.
- [55] D. Sébilleau, “On the computation of the integrated products of three spherical harmonics,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 31, p. 7157, 1998.
- [56] 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*, vol. 21, p. 403, 1988.
- [57] E. García-Hernández, C. Díaz-García, R. Vargas, and J. Garza, “Implementation of the electron propagator to second order on gpus to estimate the ionization potentials of confined atoms,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 47, p. 185007, 2014.
- [58] N. Lebedev and R. Silverman, *Special Functions and Their Applications*. Dover Books on Mathematics, Dover Publications, 1972.
- [59] D. Rainville, *Special functions*. AMS Chelsea Publishing Series, Chelsea Publishing Company, 1971.

- [60] R. C. Raffinetti, “Even-tempered atomic orbitals. II. Atomic SCF wavefunctions in terms of even-tempered exponential bases,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 59, 1973.
- [61] T. Kato, “On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics,” *Communications on Pure and Applied Mathematics*, vol. 10, p. 151, 1957.
- [62] C. F. Bunge, J. A. Barrientos, A. V. Bunge, and J. A. Cogordan, “Hartree-Fock and Roothaan-Hartree-Fock energies for the ground states of He through Xe,” *Physical Review A*, vol. 46, p. 3691, 1992.
- [63] C. Díaz-García and S. A. Cruz, “Many-electron atom confinement by a penetrable spherical box,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 108, p. 1572–1588, 2008.
- [64] M.-A. Martínez-Sánchez, M. Rodríguez-Bautista, R. Vargas, and J. Garza, “Solution of the Kohn–Sham equations for many-electron atoms confined by penetrable walls,” *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 135, p. 207, 2016.
- [65] 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*, vol. 690, p. 14, 2017.
- [66] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, p. 751, 1976.
- [67] C. E. Shannon, “A mathematical theory of communication,” *Bell System Technical Journal*, vol. 27, p. 379, 1948.
- [68] I. Białynicki-Birula and L. Rudnicki, *Statistical Complexity, Applications in Electronic Structure*, ch. Entropic Uncertainty Relations in Quantum Physics, pp. 1–34. London: Springer, 2011.

- [69] N. Aquino, A. Flores-Riveros, and J. F. Rivas-Silva, “Shannon and Fisher entropies for a hydrogen atom under soft spherical confinement,” *Physics Letters A*, vol. 377, p. 2062, 2013.
- [70] A. K. Roy, “Spherical confinement of coulombic systems inside an impenetrable box: H atom and the Hulthen potential,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 115, p. 937, 2015.
- [71] S. R. Gadre, S. B. Sears, S. J. Chakravorty, and R. D. Bendale, “Some novel characteristics of atomic information entropies,” *Physical Review A*, vol. 32, p. 2602, 1985.
- [72] H. H. Corso, H. G. Laguna, and R. P. Sagar, “Localization-delocalization phenomena in a cyclic box,” *Journal of Mathematical Chemistry*, vol. 50, p. 233, 2012.
- [73] H. H. Corso, E. Castaño, H. G. Laguna, and R. P. Sagar, “Measuring localization-delocalization phenomena in a quantum corral,” *Journal of Mathematical Chemistry*, vol. 51, p. 179, 2013.
- [74] C. P. Panos, K. C. Chatzisavvas, C. C. Moustakidis, N. Nikolaidis, S. E. Masses, and K. D. Sen, *Statistical complexity, applications in electronic structure*. London: Springer, 2011.
- [75] S. R. Gadre, R. D. Bendale, and S. P. Gejji, “Analysis of atomic electron momentum densities: use of information entropies in coordinate and momentum space,” *Chemical Physics Letters*, vol. 117, p. 138, 1985.
- [76] R. P. Sagar, J. C. Ramirez, R. O. Esquivel, M. Ho, and V. H. Smith, “Shannon entropies and logarithmic mean excitation energies from cusp- and asymptotic-constrained model densities,” *Physical Review A*, vol. 63, p. 022509, 2001.
- [77] J. Sañudo and R. López-Ruiz, “Statistical complexity and Fisher–Shannon information in the H-atom,” *Physics Letters A*, vol. 372, p. 5283, 2008.
- [78] A. Nagy, K. D. Sen, and J. H. E. Montgomery, “LMC complexity for ground states of different quantum systems,” *Physics Letters A*, vol. 373, p. 2552, 2009.

- [79] R. J. Yáñez, W. Van Assche, and J. S. Dehesa, “Position and momentum information entropies of the d -dimensional harmonic oscillator and hydrogen atom,” *Physical Review A*, vol. 50, p. 3065, 1994.
- [80] P. A. Bouvrie, J. C. Angulo, and J. S. Dehesa, “Entropy and complexity analysis of dirac–delta–like quantum potentials,” *Physics Letters A*, vol. 390, p. 2215, 2011.
- [81] L. Rudnicki, P. Sánchez-Moreno, and J. S. Dehesa, “The Shannon entropy based uncertainty relation for D -dimensional central potentials,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 45, p. 225303, 2012.
- [82] S. P. Fazal, K. D. Sen, G. Gutierrez, and P. Fuentealba, “Shannon entropy of 1-normalized electron density,” *Indian Journal of Chemistry*, vol. 39, p. 48, 2000.
- [83] K. D. Sen, “Characteristic features of Shannon information entropy of confined atoms,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, 2005.
- [84] E. Clementi and C. Roetti, “Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \leq 54$,” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 14, p. 177, 1974.
- [85] M. Rodríguez-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*, p. e25571, 2017.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00148

Matricula: 2123803110

Efecto del solvente visto como un problema de sistemas confinados.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del día 30 del mes de julio del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ
- DR. NORBERTO AQUINO AQUINO
- DR. JORGE MARTIN DEL CAMPO RAMIREZ
- DR. JOAQUÍN BARROSO FLORES
- DRA. ANNIA GALANO JIMENEZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, 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: MARIANO RODRIGUEZ BAUTISTA

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

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ

VOCAL

DR. NORBERTO AQUINO AQUINO

VOCAL

CANCELADO
DR. JORGE MARTIN DEL CAMPO RAMIREZ

VOCAL

DR. JOAQUÍN BARROSO FLORES

SECRETARIA

DRA. ANNIA GALANO JIMENEZ