

APLICACIÓN DE LA FACTORIZACIÓN
MARGINAL-CONDICIONAL AL PROBLEMA DE LA
CORRELACIÓN EN ÁTOMOS DE DOS ELECTRONES:
ESTADOS S

LAURA DANELLY SALAS VELASCO



Universidad del Valle
Facultad de Ciencias Naturales y Exactas
Programa Académico de Química

Santiago de Cali
2014

**APLICACIÓN DE LA FACTORIZACIÓN
MARGINAL-CONDICIONAL AL PROBLEMA DE LA
CORRELACIÓN EN ÁTOMOS DE DOS ELECTRONES:
ESTADOS S**

Proyecto de trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al
título de Químico

LAURA DANELLY SALAS VELASCO

Dirigido por el Doctor
JULIO CESAR ARCE CLAVIJO, Ph. D.

Co-dirigido por el Doctor
JOSÉ GUILLERMO LÓPEZ SOTELO, Ph. D.

Universidad del Valle
Facultad de Ciencias Naturales y Exactas
Programa Académico de Química

Santiago de Cali
2014

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA

LAURA DANELLY SALAS VELASCO, 1993

**APLICACIÓN DE LA FACTORIZACIÓN
MARGINAL-CONDICIONAL AL PROBLEMA DE LA
CORRELACIÓN EN ÁTOMOS DE DOS ELECTRONES:
ESTADOS S**

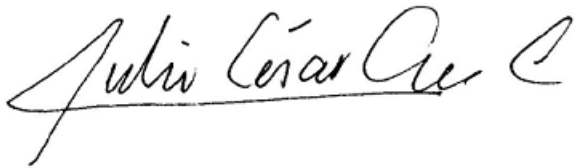
Palabras Clave: Correlación electrónica, factor de correlación, funciones explícitamente correlacionadas, factorización marginal-condicional, Hamiltoniano de Hylleraas, átomo de Helio.

Santiago de Cali
2014

NOTA DE ACEPTACIÓN

El trabajo de grado titulado “Aplicación de la factorización marginal-condicional al problema de la correlación en átomos de dos electrones: estados S”, presentado por la estudiante Laura Danelly Salas Velasco cumple con los requisitos exigidos por el programa de Pregrado en Química de la Universidad del Valle, según lo establecido por el Instituto Colombiano para la Evaluación de la Educación (ICFES) para optar al título de Químico.

Para constancia, se firma en Santiago de Cali a los _____ días del mes de _____ de 2014.



JULIO CESAR ARCE CLAVIJO, Ph. D.
Director
Universidad del Valle

JURADO-EVALUADOR
Universidad del Valle

AGRADECIMIENTOS

He de expresar mis sinceros agradecimientos a todas las personas que contribuyeron a mi formación personal y académica, en especial a:

Mis padres Arnold Salas Arango y Rosa María Velasco por el tiempo, dedicación, acompañamiento y, en especial, por la constante motivación para que cumpliera con mis sueños.

Mi hermana Madelein por su paciencia y apoyo constante durante todas las etapas de mi vida.

El Doctor Julio Cesar Arce por aceptar ser mi director de tesis, brindándome sus conocimientos y su dedicación para la culminación de este proyecto, permitiéndome incursionar en el campo de la Química Teórica y Computacional.

Los docentes del Departamento de Química, la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas y el colegio INEM “Jorge Isaacs”, por brindarme las herramientas necesarias para afrontar con éxito todo mi proceso académico y mi vida profesional, principalmente a Guillermo López, Julio Arce, Braulio Insuasty, Julian Urresta, Manuel Chaur, Julien Wist, Alfredo Calderon, Richard Aguirre y mi profesor de bachillerato Gustavo Salazar.

Los integrantes del grupo DARMN y el Grupo de Química Teórica y Computacional, en especial a Antonio Garzón, Juan Perez, Alvaro Loaiza, Jessica Medina, Alejandro Bolaños y Vivian Ocampo, por sus consejos, trucos y enseñanzas durante mi trabajo de grado.

Mis compañeros de carrera y facultad, especialmente a Sergio Troncoso, Alejandra Gonzalez, Julianna Mazuera, Daniel Gonzalez, Diego Enríquez, Julian Saavedra, Esteban Toro, entre otros, por los momentos vividos y su apoyo incondicional.

La Universidad del Valle y la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas por acogerme en este espacio y brindarme una gran formación académica y profesional.

A toda mi familia.

Índice

1. Introducción	9
2. Marco teórico	10
2.1. El problema de la correlación electrónica	10
2.2. Expansiones multiconfiguracionales	11
2.3. Funciones explícitamente correlacionadas	12
3. Formalismo	15
3.1. Factorización Marginal-Condicional (FMC)	15
3.2. Formulación variacional	16
4. Resultados y discusión	21
4.1. Átomo de He	21
4.1.1. Energía marginal y condicional para el He	21
4.1.2. Superficie ECL para el He	24
4.2. Serie isoelectrónica del He	26
4.2.1. Energía marginal y condicional para átomos de dos electrones	26
4.2.2. Superficie ECL para átomos de dos electrones	27
4.2.3. Funciones marginal y condicional para átomos de dos electrones	29
5. Conclusiones	32

Abreviaturas

ABO	Aproximación Born-Oppenheimer
CI	Interacción de Configuraciones
DCI	Interacción de Configuraciones Doblemente Excitada
DFT	Teoría del Funcional Densidad
EC	Explicitamente Correlacionada
ECL	Energía de Correlación Local
FMC	Factorización Marginal-Condiciona
PV	Principio Variacional

Resumen

Las aproximaciones más comúnmente usadas para describir las estructuras electrónicas de átomos y moléculas emplean el concepto de orbital, el cual se origina en el modelo de partículas independientes. Sin embargo, la correlación electrónica juega un papel importante, no solo para el cálculo con alta exactitud de energías y otras propiedades, sino también para la interpretación correcta de algunos fenómenos. En este trabajo se abordó el problema de la correlación electrónica por medio de la factorización marginal-condicional de funciones de onda explícitamente correlacionadas, usando como sistemas prototípicos el átomo de He y su serie isoelectrónica hasta el segundo periodo. En primer lugar, se dedujeron las ecuaciones que gobiernan las funciones marginal y condicional haciendo uso del Principio Variacional. A partir de éstas se demostró que la energía electrónica se puede particionar en una energía marginal y una energía condicional. Sin embargo, se observó que estas energías no se pueden interpretar como una energía no correlacionada y una energía de correlación, respectivamente. En segundo lugar, a partir de funciones de onda variacionales explícitamente correlacionadas de buena exactitud se extrajeron superficies de energía de correlación local para los estados fundamentales de los mencionados átomos, descubriéndose la existencia de *órbitas estabilizadas por correlación*, las cuales presentan tendencias claras a medida que aumenta el número atómico.

Palabras Claves: Correlación electrónica, factor de correlación, funciones explícitamente correlacionadas, factorización marginal-condicional, Hamiltoniano de Hylleraas, átomo de helio.

Abstract

The approaches most commonly used for describing the electronic structures of atoms and molecules employ the concept of orbital, which originates in the independent-particle model. However, electronic correlation plays an important role, not only for the accurate calculation of energies and other properties, but also for the correct interpretation of some phenomena. In this thesis the problem of electronic correlation was addressed by means of the marginal-conditional factorization of explicitly-correlated wavefunctions, using as prototypical systems the helium atom and its isoelectronic series up to the second period. In the first place, the equations governing the marginal and conditional functions were derived using the Variational Principle. From these it was demonstrated that the electronic energy can be partitioned into marginal and conditional energies. However, it was observed that these energies cannot be interpreted as an uncorrelated energy and a correlation energy, respectively. In the second place, from relatively accurate explicitly-correlated variational wavefunctions local correlation-energy surfaces were extracted for the ground states of the aforementioned atoms, uncovering the existence of *correlation-stabilized orbits*, which exhibit clear tendencies as the atomic number increases.

Keywords: Electronic correlation, correlation factor, explicitly correlated wavefunctions, marginal-conditional factorization, Hylleraas's Hamiltonian, helium atom.

1. Introducción

La *Correlación* es un concepto de la teoría de probabilidad que dice que dos variables están correlacionadas si la densidad de probabilidad conjunta no se puede expresar como el producto de las probabilidades independientes de las variables. En sistemas de N -electrones se debe considerar, en el sentido probabilístico de la mecánica cuántica, que los electrones están correlacionados. La correlación electrónica se debe a dos aspectos principales, el primero es que los electrones obedecen al principio de exclusión de Pauli o también llamado correlación de Fermi y, en segundo lugar, existe una repulsión Coulombiana entre cualquier par de electrones. La correlación electrónica es una de las características principales de estos sistemas, sin embargo, las aproximaciones más utilizadas para su descripción se basan en el modelo de partículas independientes, en el que los electrones son tratados como si no estuviesen correlacionados (exceptuando posiblemente la correlación de Fermi)[1]. Existen métodos que evitan estas aproximaciones permitiendo obtener soluciones prácticamente exactas, sin embargo, junto con la ganancia en exactitud también se obtiene una pérdida en el poder interpretativo.

En 1929, Hylleraas[2] fue el primero en utilizar funciones Explícitamente Correlacionadas (EC) para resolver el problema del átomo de He demostrando la capacidad que poseen este tipo de funciones para proveer energías de alta exactitud, las cuales consisten en incluir explícitamente el término de la distancia interelectrónica r_{12} . Muchas investigaciones utilizan el átomo de He como el campo de prueba inicial para cualquier método de solución de la ecuación de Schrödinger electrónica.

Por otra parte, Hunter[3] mostró que la función de onda de un sistema bipartito se puede factorizar como una función marginal y una función condicional, en analogía a lo que se realiza en teoría de probabilidad. Hunter aplicó la Factorización Marginal-Condicional (FMC) como una herramienta de análisis, concentrándose en la función marginal, utilizando este procedimiento para encontrar energías de ionización exactas[4]. Hunter también utilizó este método para determinar la energía del estado fundamental del átomo de He[5] utilizando potenciales efectivos para un electrón.

El desarrollo de la mecánica cuántica y la evolución de los métodos para solucionar el problema de N -electrones en átomos, moléculas y sólidos es uno de los retos más grandes de la química cuántica, por tanto, el propósito principal de esta investigación es abordar el problema de la correlación electrónica en el átomo de He y su serie isoelectrónica utilizando como herramienta de análisis la FMC aplicada a funciones de onda EC. Se pretende determinar las ecuaciones que gobiernan las funciones marginal y condicional, analizar el comportamiento de dichas funciones y los resultados obtenidos a partir de las ecuaciones, utilizándolos para determinar las energías del estado fundamental para el He y su serie isoelectrónica.

2. Marco teórico

2.1. El problema de la correlación electrónica

Al observar el átomo de He y suponer que uno de los electrones está en una posición fija, la amplitud de probabilidad del otro electrón es desplazada hacia afuera por el electrón fijo creando un agujero conocido como el *agujero de Coulomb*[6].

El *agujero de Coulomb* que rodea al electrón aparece como una consecuencia de la repulsión interelectrónica y es por lo tanto una medida de la correlación presente en el movimiento de los electrones, dado que la repulsión Coulombiana depende inversamente de la distancia entre los electrones aumentando entre mas cerca se encuentren. Las funciones de tipo Hartree-Fock no tienen en cuenta el *agujero* debido a que la amplitud de probabilidad en este caso depende unicamente de la distancia electrón-núcleo y no de la distancia interelectrónica perdiendo así información de la correlación entre ellos. La forma explícita del *agujero* se obtiene realizando la resta entre la función de onda exacta, es decir, correlacionada y la función de Hartree-Fock.

La correlación electrónica es uno de los problemas fundamentales de la mecánica cuántica debido a que muchos de los métodos (como el método de Hartree-Fock) utilizados para resolver sus ecuaciones están basados en el modelo de partícula independiente. El error que produce este tipo de modelos es conocido como el *problema de la correlación electrónica* y normalmente esta relacionado con la dificultad de encontrar soluciones numéricas bastante exactas de la ecuación de Schrödinger de N -electrones [1].

El potencial Coulombiano en el Hamiltoniano diverge cuando dos partículas coinciden porque como se mencionó anteriormente, este depende inversamente de la distancia interelectrónica, generando unas cúspides características en la función de onda. Kato [7] fue el primero en determinar rigurosamente estas condiciones como una propiedad de los sistemas Coulombianos. Esta condición enuncia que

$$\left. \frac{\partial \Phi(r_1, r_2, r_{12})}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = \mu_{12} q_1 q_2 \Phi(r_{12} = 0), \quad (1)$$

donde μ_{12} es la masa reducida y, q_1 y q_2 son las cargas de las dos partículas. Por lo tanto, se puede concluir que para sistemas de dos electrones, como el He y su serie isoeléctrica, se debe cumplir que

$$\left. \frac{\partial \Phi(r_1, r_2, r_{12})}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = \frac{1}{2} \Phi(r_{12} = 0), \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial \Phi(r_1, r_2, r_{12})}{\partial r_i} \right|_{r_i=0} = -Z \Phi(r_i = 0), \quad (3)$$

donde Z es la carga nuclear y r_i es la distancia electrón-núcleo. Satisfacer esta condición permite que algunos términos de la energía cinética se cancelen con los potenciales Coulombianos en el momento en que $r_i = 0$ o $r_{12} = 0$ según sea el caso, eliminando los términos divergentes.

Describir la correlación de los electrones cuando están cerca hace parte del *problema de la correlación electrónica*, debido a que es bastante complicado describir el comportamiento correcto de las cúspides que se generan por las divergencias del Hamiltoniano.

Existen tres enfoques alternativos para introducir la correlación electrónica:

1. Métodos de la Teoría del Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en ingles).
2. Métodos de expansiones multiconfiguracionales.
3. Métodos que introducen explícitamente la distancia interelectrónica.

El método DFT es actualmente el método mas preciso y popular utilizado para cálculos de estructura electrónica, es aplicado tanto en átomos como en moléculas y es utilizado para determinar propiedades como energías de ionización, propiedades magneticas, entre otras[8]. La teoría rigurosa desarrollada por Kohn y Sham en la cual se basa DFT es exacta, sin embargo, aun es desconocido el funcional de intercambio y correlación que aparece en esta teoría el cual es fundamental para los cálculos. No existe hasta un procedimiento sistematizado que permite mejorar el funcional de prueba que se utiliza, disminuyendo así la mayor efectividad del método. Este sigue siendo un campo continuo de investigación.

Los métodos basados en expansiones multiconfiguracionales en el espacio de Fock han recibido mucha atención y generaron una gran variedad de métodos como Interacción de Configuraciones (CI, por sus siglas en inglés), *full-CI*, Interacción de Configuraciones con Doble sustitución (DCI, por sus siglas en inglés), entre otras.

Los métodos que introducen explícitamente la distancia interelectrónica dio inicio gracias a Hylleraas[2] en 1929. Estos métodos consisten en introducir la distancia interelectrónica r_{12} en la función de onda por medio de un factor de correlación.

2.2. Expansiones multiconfiguracionales

Los métodos Post Hartree-Fock surgen como un intento por corregir el error debido a la correlación electrónica en la energía de Hartree-Fock. El método de Interacción de Configuraciones (CI, por sus siglas en inglés) es un método variacional lineal Post Hartree Fock utilizado para resolver la ecuación de Schrödinger no relativista. El método consiste en construir todas las posibles configuraciones para una base atómica de spin-orbitales dada, para luego realizar una combinación lineal de las funciones de onda multiconfiguracionales.[9]

La estructura de función de onda utilizando el método CI para el átomo de He es [10]

$$\Phi^{CI} = \sum_{l=0}^{N-1} P_l(\cos\theta_{12}) \sum_{n_1=l+1}^N \sum_{n_2=l+1}^{n_1} C_{n_1 n_2 l} [\phi_{n_1 l}(r_1) \phi_{n_2 l}(r_2) + \phi_{n_1 l}(r_2) \phi_{n_2 l}(r_1)]. \quad (4)$$

En la función de la Ec. (4) se muestra como se realiza una combinación de determinantes de Slater. Es posible demostrar que la función de la Ec. (4) se puede escribir como

$$\Phi^{CI} = e^{-\zeta(r_1+r_2)} \sum_{ijk} C_{ijk} (r_1^i r_2^j + r_1^j r_2^i) r_{12}^{2k}, \quad (5)$$

donde la suma se realiza sobre todos los términos no negativos. La expansión CI contiene todas las combinaciones de términos de r_1 , r_2 y r_{12} , excepto por los términos que contengan potencia impares de r_{12} . Las condiciones de las cúspides de Kato jamás se podrán cumplir por funciones de tipo CI, sin importar cuantos términos incluyan antes de truncar la expansión [10]. En especial, al derivar la Ec. (5) con respecto a r_{12} se obtiene que

$$\left. \frac{\partial \Phi^{CI}}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = 0. \quad (6)$$

En general, para tener derivadas distintas de cero de la función de onda es necesario incluir términos lineales de r_{12} que la Ec. (5) no posee. En algunos casos se han realizado correcciones de esta función para incluir el término lineal, donde se ha demostrado que incluir el término lineal en la función de onda tiene un efecto bastante marcado en la energía. Por ejemplo, para errores menores de un $1 mE_h$, la energía CI requiere todos los orbitales con números cuánticos principales $n_i \leq 6$, mientras que al incluir el término lineal esto se alcanza con $n_i \leq 2$ [10].

El problema central de los métodos CI es el enorme número de términos que son necesarios para realizar los cálculos, además de la lenta convergencia del método. Sin olvidar la inmensa dificultad para cumplir con las condiciones de las cúspides para cada par de electrones [9].

2.3. Funciones explícitamente correlacionadas

Es posible obtener energías de alta exactitud para sistemas de átomos y moléculas utilizando funciones de onda EC, dichas funciones las introdujo por primera vez Hylleraas[2] en 1929, con las que se calcularon energías para el estado fundamental del átomo de He. Hylleraas introdujo el concepto de factor de correlación, en el cual se encuentra explícitamente la distancia interelectrónica r_{12} , y por tanto, es el que contiene la información sobre la correlación coulombiana. Posteriormente, James y Coolidge [11] en 1933 adaptaron este concepto para la molécula de H_2 , la función propuesta fue modificada por Kolos y Wolniewicz [12] en 1965 con el fin de poder describir procesos de disociación. Los métodos EC solo se han extendido a sistemas de pocos electrones debido a que presentan algunas dificultades.

Si se separa el centro de masas atómico o se considera al núcleo como fijo, el problema del átomo de He se convierte en un problema de dos electrones; por lo tanto, es un problema de seis coordenadas. Hylleraas mostró que la función de onda electrónica para cualquier estado esféricamente simétrico (S) se puede factorizar en una parte angular y una parte radial, y que la función radial se puede expresar en términos de las distancias de los electrones al núcleo (r_1 , r_2) y la distancia interelectrónica r_{12} [2]. Se omitirá la función angular debido a que para los propósitos de este trabajo no necesita especificarse.

Estas coordenadas determinan la forma del triángulo formado por el núcleo y los dos electrones, siendo independientes entre sí, excepto que deben satisfacer la desigualdad triangular $|r_1 - r_2| \leq r_{12} \leq r_1 + r_2$.

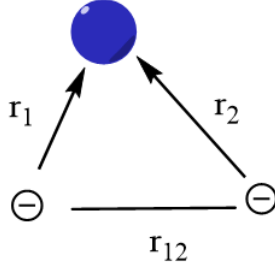


Figura 1: Coordenadas internas de Hylleraas para el átomo de He.

El problema de valores propios radial, de tres variables, determina la energía (E) no relativista del átomo.

$$\hat{H}\Phi(r_1, r_2, r_{12}) = E\Phi(r_1, r_2, r_{12}). \quad (7)$$

Siendo \hat{H} el Hamiltoniano radial de Hylleraas [[?]]

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{2Z}{r_i} \right) \\ &\quad - \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} - \frac{1}{r_{12}} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j \neq i}^2 \frac{r_i^2 - r_j^2 + r_{12}^2}{r_i r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_{12}} \\ &\equiv \hat{H}_0(r_1, r_2) + \hat{H}_{12}(r_{12}) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 a_i(r_1, r_2, r_{12}) \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_{12}}, \end{aligned} \quad (8)$$

donde Z es el número atómico y las definiciones de $\hat{H}_0(r_1, r_2)$, $\hat{H}_{12}(r_{12})$, y $a_i(r_1, r_2, r_{12})$ son evidentes. El Hamiltoniano diverge cuando la distancia electrón-núcleo o la distancia interelectrónica son cero debido a que los términos $1/r_i$ y $1/r_{12}$ del potencial Coulombiano se indeterminan en estos puntos. Como se mencionó en secciones anteriores, la función exacta debe cumplir las condiciones de las cúspides de Kato [Ec. (2) y (3)] debido a que ellas permiten garantizar que los potenciales Coulombianos se eliminen con términos cinéticos presentes en el Hamiltoniano (términos que contienen a $\partial\Phi/\partial r_i$ o $\partial\Phi/\partial r_{12}$) cuando r_i o r_{12} son iguales a cero.

Siguiendo la interpretación probabilística de la mecánica cuántica, $|\Phi(r_1, r_2, r_{12})|^2 \equiv \rho(r_1, r_2, r_{12})$ proporciona la densidad de probabilidad conjunta de encontrar un electrón a una distancia r_1 y el otro a una distancia r_2 del núcleo, con una distancia r_{12} entre ellos.

Hylleraas definió funciones que contenían factores de correlación de tipo polinomial que contenían las distancias r_1 , r_2 y r_{12} . Como ya se había mencionado estas funciones proporcionan energías de alta exactitud para el átomo de He. La estructura de las funciones de Hylleraas se escribe de la siguiente manera

$$\Phi(s, t, u) = e^{-\zeta * u} \sum_{ijk} c_{ijk} s^i t^{2j} u^k, \quad (9)$$

donde s , t y u son las coordenadas de Hylleraas y se definen de la siguiente manera

$$\begin{aligned} s &= r_1 + r_2, \\ t &= r_2 - r_1, \\ u &= r_{12}. \end{aligned} \quad (10)$$

Esta función conserva la simetría para r_1 y r_2 , debido a que se debe respetar la indistinguibilidad de los electrones. El polinomio se puede truncar en unos pocos términos y obtener energías de una buena exactitud. Infortunadamente, el método de Hylleraas se puede aplicar solo a sistemas atómicos de pocos electrones.

En algunos casos se combinan técnicas de expansiones multiconfiguracionales con funciones de onda EC con el fin de lograr mayor precisión y una mayor velocidad de convergencia, este tipo de funciones utilizadas en estos métodos son conocidas como funciones Hylleraas-CI. [13]

3. Formalismo

3.1. Factorización Marginal-Condicional (FMC)

Segun el teorema de Bayes en teoría de probabilidad, la densidad de probabilidad conjunta $\rho(r_1, r_2, r_{12})$ se puede factorizar como el producto $\rho(r_1, r_2, r_{12}) = \rho_m(r_1, r_2)\rho_c(r_{12}|r_1, r_2)$ [14], donde

$$\rho_m(r_1, r_2) := \int_{|r_2-r_1|}^{r_1+r_2} dr_{12} r_{12} \rho(r_1, r_2, r_{12}) \quad (11)$$

es la densidad de probabilidad marginal de encontrar los electrones a una distancia r_1 y r_2 del núcleo independiente de la distancia entre ellos, y $\rho_c(r_{12}|r_1, r_2)$ es la densidad de probabilidad condicional de encontrar a los electrones a una distancia r_{12} entre ellos siempre que se encuentren a una distancia r_1 y r_2 del núcleo. La normalización de la densidad de probabilidad conjunta inmediatamente implica una normalización de la densidad ρ_m y una normalización semilocal para ρ_c :

$$\int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \int_{|r_2-r_1|}^{r_1+r_2} dr_{12} r_{12} \rho(r_1, r_2, r_{12}) = 1, \quad (12)$$

$$\int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \rho_m(r_1, r_2) = 1, \quad (13)$$

$$\int_{|r_2-r_1|}^{r_1+r_2} dr_{12} r_{12} \rho_c(r_{12}|r_1, r_2) = 1. \quad (14)$$

Siguiendo lo realizado por Hunter [3], la FMC de la densidad de probabilidad $\rho(r_1, r_2, r_{12})$ se puede transferir a la función de onda radial $\Phi(r_1, r_2, r_{12})$, como el producto de una función marginal Ψ que depende de las coordenadas r_1 y r_2 , y una función condicional X que depende funcionalmente de la coordenada r_{12} y paramétricamente de las coordenadas r_1 y r_2 , $\Phi(r_1, r_2, r_{12}) = \Psi(r_1, r_2)X(r_{12}|r_1, r_2)$, siempre y cuando estas dos funciones se definan como

$$\Psi(r_1, r_2) := e^{i\alpha(r_1, r_2)} \left(\int dr_{12} r_{12} |\Phi(r_1, r_2, r_{12})|^2 \right)^{1/2} \quad (15)$$

$$= e^{i\alpha(r_1, r_2)} \langle \Phi(r_1, r_2) | \Phi(r_1, r_2) \rangle^{1/2},$$

$$X(r_{12}|r_1, r_2) := e^{-i\alpha(r_1, r_2)} \frac{\Phi(r_1, r_2, r_{12})}{\langle \Phi(r_1, r_2) | \Phi(r_1, r_2) \rangle^{1/2}}, \quad (16)$$

con $\alpha(r_1, r_2)$ real, en las Ec. (15) y (16) la integral sobre r_{12} se expresa en brackets.

La función marginal se interpreta como la amplitud de probabilidad marginal de encontrar al electrón donde $\rho_m(r_1, r_2) = |\Psi(r_1, r_2)|^2$ y $\rho_c(r_{12}|r_1, r_2) = |\mathbf{X}(r_{12}|r_1, r_2)|^2$

El hecho de que $\alpha(r_1, r_2)$ sea real permite que Ψ y \mathbf{X} sean complejas aun cuando la función total no lo sea. Las condiciones de normalización mencionadas anteriormente (12)-(14) se pueden reescribir en terminos de las funciones total, marginal y condicional de la siguiente manera

$$\int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \langle \Phi | \Phi \rangle = 1, \quad (17)$$

$$\int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 |\Psi|^2 = 1, \quad (18)$$

$$\langle \mathbf{X} | \mathbf{X} \rangle = 1. \quad (19)$$

3.2. Formulación variacional

Para determinar las ecuaciones que gobiernan el comportamiento de las funciones marginal y condicional se planteó el siguiente funcional de energía [15] con la finalidad de hacer uso del Principio Variacional (PV), $\delta \langle \hat{H} \rangle = 0$,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[\Phi] \equiv & \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \\ & - \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \lambda(r_1, r_2) (\langle \mathbf{X} | \mathbf{X} \rangle - 1) \\ & - \epsilon \left(\int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 |\Psi|^2 - 1 \right), \end{aligned} \quad (20)$$

donde el primer término es el valor esperado de la energía interna del átomo, el segundo término asegura la normalización semilocal de la función condicional $\mathbf{X}(r_{12}|r_1, r_2)$ en todo el espacio reducido $\{r_1, r_2\}$ y el tercer término asegura la normalización de $\Psi(r_1, r_2)$, donde $\lambda(r_1, r_2)$ y ϵ son los multiplicadores de Lagrange semilocal y global, respectivamente. La expresión $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ evaluada corresponde a

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= (\Psi^* \hat{H}_0 \Psi) \langle X | X \rangle + \Psi^* \Psi \langle X | \hat{T}_0 | X \rangle \\
&+ \Psi^* \Psi \sum_i \left\langle X \left| -\frac{1}{2} a_i \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_{12}} - \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right) \frac{\partial}{\partial r_i} \right| X \right\rangle \\
&+ \Psi^* \Psi \left\langle X \left| \hat{H}_{12} - \frac{1}{2} \sum_i a_i \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right) \frac{\partial}{\partial r_i} \right| X \right\rangle,
\end{aligned} \tag{21}$$

donde $\hat{T}_0 \equiv -\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} \right)$. Para encontrar los extremales del funcional se impone la condición $\delta \mathcal{L} = 0$, obteniendo lo siguiente

$$\begin{aligned}
\delta \mathcal{L} &= \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \left\{ (\delta \Psi^* \hat{H}_0 \Psi) \langle X | X \rangle + (\Psi^* \hat{H}_0 \Psi) \langle \delta X | X \rangle \right. \\
&+ \delta \Psi^* \Psi \left\langle X \left| \hat{T}_0 + \hat{H}_{12} + \sum_i \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_{12}} - \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right) \frac{\partial}{\partial r_i} \right] \right| X \right\rangle \\
&+ \Psi^* \Psi \left\langle \delta X \left| \hat{T}_0 + \hat{H}_{12} + \sum_i \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_{12}} - \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right) \frac{\partial}{\partial r_i} \right] \right| X \right\rangle \\
&\left. - \lambda(r_1, r_2) \langle \delta X | X \rangle - \epsilon \delta \Psi^* \Psi \right\} + \text{Complejo conjugado} \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{22}$$

El resultado final es el siguiente sistema de ecuaciones autoconsistentes

$$\left(\hat{H}_0 + \langle X | \hat{\Omega}[\Psi] | X \rangle \right) \Psi(r_1, r_2) = \epsilon \Psi(r_1, r_2), \tag{23}$$

$$\hat{\Omega}[\Psi] X(r_{12} | r_1, r_2) = \Lambda(r_1, r_2) X(r_{12} | r_1, r_2), \tag{24}$$

donde $\hat{\Omega}$ y $\Lambda(r_1, r_2)$ se definen como

$$\begin{aligned}\hat{\Omega}[\Psi] \equiv & \hat{H}_{12} - \frac{1}{2} \sum_i a_i \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right) \frac{\partial}{\partial r_{12}} + \hat{T}_0 \\ & - \sum_i \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right) \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{1}{2} \sum_i a_i \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_{12}},\end{aligned}\tag{25}$$

$$\Lambda(r_1, r_2) \equiv \frac{\lambda(r_1, r_2)}{\rho_m(r_1, r_2)} - \left[\frac{\hat{H}_0 \Psi(r_1, r_2)}{\Psi(r_1, r_2)} \right].\tag{26}$$

En la Ec. (25) la notación $\hat{\Omega}[\Psi]$ significa que el operador depende explícitamente de $\Psi(r_1, r_2)$. Como se mencionó anteriormente, (23) y (24) forman un conjunto de ecuaciones de valores propios autoconsistente, donde los operadores en el lado izquierdo son hermíticos, lo cual implica que los valores propios ϵ y $\Lambda(r_1, r_2)$ son reales.

Se multiplica la Ec. (24) por la izquierda por $X^*(r_{12}|r_1, r_2)$ e integramos sobre r_{12} se obtiene como resultado la siguiente ecuación

$$\langle X | \hat{\Omega}[\Psi] | X \rangle = \Lambda(r_1, r_2)\tag{27}$$

Siguiendo un procedimiento similar se multiplica la Ec. (23) por la izquierda por $\Psi^*(r_1, r_2)$, se integra sobre todo el espacio (r_1, r_2) y se reemplaza el resultado anterior [Ec. (27)] para mostrar que

$$\begin{aligned}\epsilon &= \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \left(\Psi^* \hat{H}_0 \Psi + \langle X | \hat{\Omega}[\Psi] | X \rangle |\Psi|^2 \right) \\ &= \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \left(\Psi^* \hat{H}_0 \Psi + \Lambda(r_1, r_2) |\Psi|^2 \right).\end{aligned}\tag{28}$$

Despejando de la Ec. (26) se puede demostrar que

$$\begin{aligned}\epsilon &= \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \lambda(r_1, r_2) \\ &= \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \rho_m \left(\frac{\lambda}{\rho_m} \right).\end{aligned}\tag{29}$$

La Ec. (28) se puede transformar utilizando la Ec. (21) permitiendo demostrar que ϵ es equivalente a la energía total del sistema, E .

$$\epsilon = \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \langle \Phi | \hat{H}_0 | \Phi \rangle = E. \quad (30)$$

De lo anterior podemos interpretar a $\lambda(r_1, r_2) \setminus \rho_m(r_1, r_2)$ como una energía total *local*, $E(r_1, r_2)$, la cual nos proporciona la energía total de sistema E cuando calculamos su promedio utilizando como función de distribución a ρ_m .

Si se analiza la Ec. (23) de manera detallada se puede observar que el operador de energía total tiene dos contribuciones, $E = E_m + E_c$, las cuales se pueden calcular de la siguiente manera

$$E_m = \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \Psi^*(r_1, r_2) \hat{H}_0 \Psi(r_1, r_2), \quad (31)$$

$$E_c = \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 |\Psi(r_1, r_2)|^2 \Lambda(r_1, r_2). \quad (32)$$

donde E_m y E_c se denominó en este trabajo como energía marginal y condicional, respectivamente.

Suponga que utiliza como función marginal el producto de dos orbitales atómicos, al calcular las energías se obtendría que E_0 nos da la energía de dos electrones no correlacionados y, por tanto, E_c sería el valor de la energía de correlación. Se debe aclarar que en este caso no se habla de energía de correlación en el sentido usual de Hartree-Fock, aquí nos referimos a energía de correlación como la diferencia entre la energía proporcionada por el modelo de partículas independientes, en donde la correlación esta ausente, y la energía exacta no relativista del átomo.

Los componentes de la energía total *local* en la Ec. (26) se pueden interpretar de la manera siguiente, $\hat{H}_0 \Psi(r_1, r_2) / \Psi(r_1, r_2)$ como una energía *local* sin correlación, $E_0(r_1, r_2)$, y $\Lambda(r_1, r_2) = \langle X | \hat{\Omega}[\Psi] | X \rangle$ como una superficie de Energía de Correlación Local (ECL), $E_c(r_1, r_2)$.

Si se utilizara el formalismo de FMC para moléculas en lugar de átomos, al observar la forma de la función total del sistema, $\Phi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{R})X(\mathbf{x}|\mathbf{R})$, es inevitable no notar las semejanzas que existe entre este método y la Aproximación Born-Oppenheimer (ABO). Sin embargo, existen significativas diferencias entre ellos, siendo la principal el hecho de que la FMC es una factorización formalmente exacta mientras que la ABO no lo es. En segunda instancia, en la FMC el sistema interactúa por medio de un potencial efectivo único en lugar de obtener un potencial efectivo de los electrones para cada estado cuántico nuclear como sucede en la ABO. Otra consideración es que el sistema de ecuaciones que gobierna a las funciones de la FMC es autoconsistente, en la ABO es necesario primero determinar los estados cuánticos nucleares que permitan construir la superficie de energía potencial, para poder determinar los estados cuánticos electrónicos.

Este sistema de ecuaciones se podría resolver proponiendo una función marginal inicial (por ejemplo, el producto de dos orbitales atómicos), aplicarla al operador $\hat{\Omega}[\Psi]$ y resolver la Ec. (24) para determinar $X(r_{12}|r_1, r_2)$, la función condicional que se encontró se aplica a la Ec. (23) para determinar una nueva función marginal. Cada vez que se resuelva una ecuación y se encuentre un nuevo par de funciones la energía mejoraría y se estaría mas cerca de las funciones exactas.

En este trabajo no se pretende abordar el problema de la solución del sistema de ecuaciones diferenciales autoconsistente de la FMC puesto que resolver dichas ecuaciones resulta casi tan complicado como resolver el problema original. Sin embargo, se plantearán funciones de onda EC a las cuales se le aplicará la FMC para realizar un análisis detallado de la información que nos brinda dicho formalismo.

4. Resultados y discusión

Las funciones de onda de Hylleraas se pueden describir como una composición de 2 factores: un factor exponencial tipo Slater de la forma $e^{-\zeta(r_1+r_2)}$, y el factor de correlación, el cual contiene la coordenada r_{12} . La inclusión explícita del término r_{12} en la función de onda mejora significativamente la energía en comparación con las funciones que no tienen ese término. La forma en que el factor de correlación utiliza el término r_{12} se puede dividir en dos categorías: en el primer caso el factor de correlación depende de él en la forma r_{12}^n mientras que en el segundo caso el factor de correlación tiene la forma $e^{-\beta r_{12}}$ [13].

Se propusieron distintos tipos de funciones siguiendo lo realizado por Hylleraas [2] en 1929 con las cuales se calculó la energía marginal y condicional para el átomo de He, además se escogió una función que tuviese una buena exactitud y poco costo computacional para analizar la serie isoelectrónica del He hasta el segundo periodo (H^- , He, Li^+ , Be^{2+} , ..., F^{7+}).

4.1. Átomo de He

4.1.1. Energía marginal y condicional para el He

Inicialmente se extrajo las funciones marginal y condicional para la función de onda con factor de correlación 1 (es decir, sin factor de correlación), utilizando la carga nuclear efectiva calculada para el He [16], $\zeta = 27/16$, con su respectivo factor de normalización

$$\Phi(r_1, r_2, r_{12}) = Ne^{-27/16s}. \quad (33)$$

Esta función se utilizó como punto de partida para comparaciones con funciones de onda que posean factores de correlación que proporcionen energías mas precisas.

Como se dijo anteriormente, uno de los grupos en los que se dividen los factores de correlación son de tipo polinómico, algunos de ellos dependen unicamente de la distancia r_{12} y otros contienen las distancias r_1 , r_2 y r_{12} . El primer grupo de polinomios que se estudiara dependen unicamente de r_{12} [Ec. (34)].

$$\Phi(r_1, r_2, r_{12}) = Ne^{-27/16s} \sum_i c_i u^i. \quad (34)$$

En la Tabla 1 se muestran las energías para la función de onda sin factor de correlación [Ec. (33)] y las funciones de onda con factores de correlación de tipo polinómico [Ec. (34)], donde se fijó $c_0 = 1$ y se optimizaron los coeficientes restantes aplicando el PV al valor esperado de la energía calculado con el hamiltoniano de Hylleraas [Ec. (8)].

Como se observa en la Tabla 1, la energía total calculada con este tipo de funciones mejora al introducir la variable $u = r_{12}$ si se compara con el valor experimental (-2.9037 u.a.) [17]. Una tendencia observada

Tabla 1: Funciones de onda sin factor de correlación y EC con factores de correlación tipo polinomial [Ec. (34)], además de sus respectivas energías marginal y condicional para el He.

Funciones	Energía Marginal (a.u.)	Energía Condicional (a.u.)	Energía Total (a.u.)
$e^{-(27/16)s}$	-5.32617	2.47852	-2.84766
$e^{-(27/16)s}(1 + 0,33372u)$	-4.99480	2.12591	-2.86890
$e^{-(27/16)s}(1 + 0,33890u - 0,00218u^2)$	-4.99647	2.12733	-2.86913
$e^{-(27/16)s}(1 + 0,38500u - 0,03634u^2 + 0,00732u^3)$	-4.99718	2.12788	-2.86930
$e^{-(27/16)s}(1 + 0,41061u - 0,06541u^2 + 0,01974u^3 - 0,00166u^4)$	-4.99749	2.12815	-2.86935

es que a medida que aumenta la potencia a la cual se expande el polinomio, la energía total calculada mejora; esto se debe a que al aumentar la potencia de u la energía marginal se vuelve mas negativa y la energía condicional se vuelve mas positiva. El cambio en dichas energías se vuelve cada vez mas leve, observando que ella se acercan a converger a medida que aumentan las potencias del polinomio.

A pesar de que la energía total de estas funciones aumenta, no es suficiente para considerarlas funciones con buena exactitud ni justificar el aumento del tiempo necesario para realizar los cálculos correspondientes.

Se propusieron otras funciones donde podemos clasificar sus factores de correlación de tres maneras:

1. Factor de correlación de tipo exponencial, $1 - \gamma e^{-\beta u}$.
2. Factor de correlación de tipo lineal, $\gamma + \beta u$.
3. Factor de correlación polinomial que contiene a s , t y u .

Se decidió optimizar (exceptuando el item 3) el factor de correlación junto con la carga nuclear efectiva del cual depende el factor exponencial típico de las funciones explícitamente correlacionadas, $e^{-\zeta s}$. Adicionalmente, se le aplicó la condición de la cúspide de Kato [7] a estas funciones, las cuales se obtiene como una propiedad general de sistemas Coulombianos. Los resultados para las energías marginal, condicional y total de estas funciones se presentan en la Tabla 2.

Como se observa en la Tabla 2, la energía total aumentó al incluir como parámetro variacional la potencia que acompaña a la exponencial, $e^{-\zeta s}$, o al incluir a r_1 y r_2 en el factor de correlación.

Tabla 2: Funciones de onda EC y sus respectivas energías marginal y condicional para el He.

Funciones	Energía Marginal (a.u.)	Energía Condicional (a.u.)	Energía Total (a.u.)
$(*)e^{-1,88546s}(2 + u)$	-5.34957	2.46085	-2.88872
$(*)e^{-1,84716s}(1 - 0,70989e^{-0,20434u})$	-5.34593	2.45558	-2.89035
$e^{-1,83896s}(1 - 0,73061e^{-0,15727u})$	-5.34813	2.45729	-2.89084
$e^{-1,84983s}(0,46985 + 0,17209u)$	-5.351167	2.46055	-2.89112
$e^{-(27/16)s}(1 + 0,10395t^2 - 0,14021s + 0,02183s^2 + 0,32420u - 0,03421u^2)$	-5.21804	2.31908	-2.89895

(*) Estas funciones cumplen con la condición de la cuspide de Kato [Ec. (2)]

La función mas exacta utilizada hasta el momento es la que incluye en su factor de correlación todas las coordenadas internas de Hylleraas de manera polinomial, este tipo de factor fue propuesto por él en su artículo de 1929 [2].

Es de esperarse que las funciones de onda que cumplen con la condición de la cuspide de Kato provean una energía con menor o igual exactitud a la de la función del mismo tipo optimizada sin la restricción (ver Tabla 3), puesto que los parámetros variacionales se condicionan para cumplirla disminuyendo así los valores que podrían tomar. Es posible que el mínimo global para este tipo de funciones coincida exactamente con la función que cumple la condición de la cuspide, en caso contrario, siempre esta condición va a producir una energía menos precisa por ser un mínimo local. Esto sucede debido a que se trabaja con una función de onda aproximada, puesto que la función total sabemos que cumpliría con esta condición y sería la mas precisa. Se puede decir que al imponer esta condición se pierde exactitud en la energía, sin embargo, forzando la condición de la cuspide de Kato se asegura un mejor comportamiento del *agujero de Coulomb* en la función.

Se observa para todas las funciones utilizadas que la energía marginal para el átomo de He se encuentra alrededor de $-5.3 a.u.$ (las funciones de tipo (34) tienen energías marginales de $-4.9 a.u.$ aproximadamente), esta energía supera significativamente el valor de la energía que presentan dos electrones no correlacionados interaccionando con un núcleo de He ($-4.0 a.u.$)[18], permitiendo concluir que la energía marginal no se puede considerar como una energía no correlacionada, y por tanto, la energía condicional no se podría interpretar como una energía de correlación según la definición mencionada en secciones anteriores.

Tabla 3: Comparación entre funciones del mismo tipo que cumplen con la condición de la cúspide de Kato y las que no la cumple.

Función	Con la condición	Sin la condición
$e^{-\zeta*s}(1 - ae^{-b*u})$	-2.89035	-2.89084
$e^{-\zeta*s}(a + b * u)$	-2.88872	-2.89112

4.1.2. Superficie ECL para el He

Se extrajo la superficie de ECL, $\Lambda(r_1, r_2)$, para el átomo de He utilizando las funciones mostradas en la sección anterior, en la Figura 2 se muestra la superficie obtenida utilizando la función lineal que cumple con la cúspide de Kato, $\Phi(s, t, u) = e^{-1,88546s}(2 + u)$.

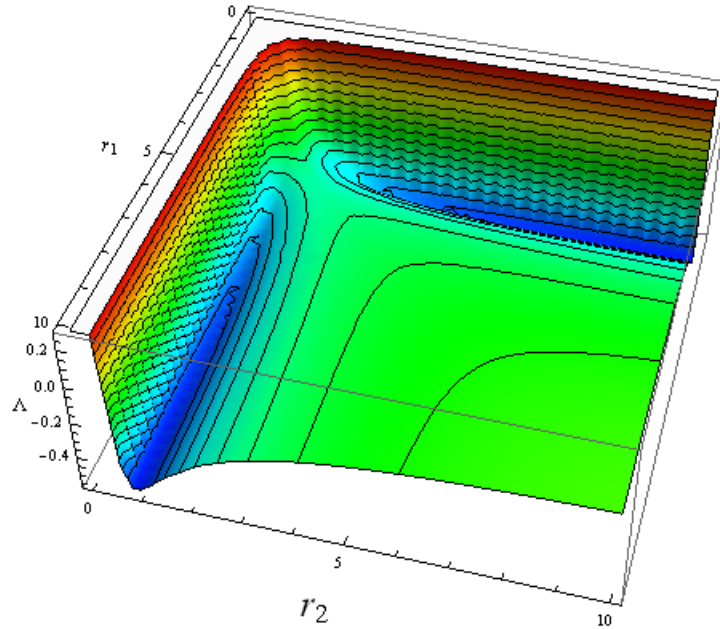


Figura 2: Superficie ECL para el estado fundamental del He calculado para la función de onda con factor de correlación lineal con la condición de la cúspide de Kato, exhibiendo la *órbita* estabilizada por correlación.

Se observa que la superficie es simétrica con respecto a r_1 y r_2 , lo cual se esperaba físicamente debido a que los electrones son indistinguibles. También se observa una *órbita* estabilizada por correlación (en la figura se muestran en azul), en esta grafica estas *órbitas* se encuentran a una distancia aproximada de $r_i = 0.80 \text{ a.u.}$ con una profundidad de -0.57 a.u. Cuando r_1 y r_2 poseen valores grandes, la superficie se

aplana y tiende a un valor cercano (aunque distinto) a cero, si pensamos en la correlación coulombiana es de esperarse que si los dos electrones se encuentran a distancias muy grandes la repulsión disminuya. También se observa que cuando r_1 o r_2 son cercanos a cero, la superficie tiende a irse hacia infinito.

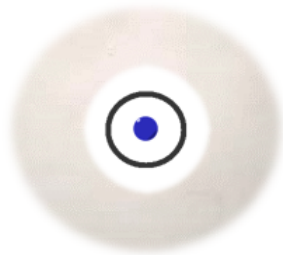


Figura 3: Figura ilustrativa del comportamiento de las órbitas estabilizadas por correlación.

En la Figura 3 se ilustra de una manera más didáctica el comportamiento de la *órbita* estabilizada por correlación. El círculo azul es el núcleo y uno de los electrones está fijo en una *órbita* a un radio de aproximadamente 0.8 a.u. . El segundo electrón presenta configuraciones en donde la correlación es desestabilizadora si se encuentra a una distancia menor de aproximadamente 1.98 a.u. , después de esta distancia cualquier configuración es estabilizadora para el átomo. El valor 1.98 a.u. es el máximo que se encuentra al recorrer el camino de mínima energía en la superficie ECL, el cual corresponde al mínimo de energía en la configuración co-circular (cuando $r_1 = r_2$). Esa región estabilizadora se muestra como una nube gris en el gráfico debido a que cualquiera de esas configuraciones cumple con la condición. El espacio donde las configuraciones son desestabilizadoras es una muestra del agujero de Coulomb entre los dos electrones.

Se decidió estudiar las diferencias entre la superficie que genera la función lineal que cumple con la condición de la cúspide de Kato y la función polinomial más exacta utilizada hasta el momento, $e^{-(27/16)s}(1 + 0,10395t^2 - 0,14021s + 0,02183s^2 + 0,32420u - 0,03421u^2)$.

En la Figura 4(a) se observa que las dos superficies tienen un comportamiento similar, donde se conserva la simetría y todas las tendencias mencionadas anteriormente. Sin embargo, la profundidad de las *órbitas* estabilizadoras es menor para la función polinomial que para la lineal. Además, a valores grandes de r_1 y r_2 la superficie de la función polinomial se acerca más a cero que la superficie lineal.

Para realizar un análisis más detallado se construyó una gráfica [Figura 4(b)] comparativa entre las superficies para la configuración co-circular, $r_1 = r_2$, donde se observó que en esta configuración también existe un pozo de correlación estabilizador. La gráfica de la función lineal se encuentra trasladada hacia abajo en comparación con la gráfica de la función polinomial, es decir, la profundidad del pozo de correlación estabilizador es mayor para la función lineal que para la función polinomial. Además, la gráfica para la función lineal tiende asintóticamente a un valor negativo, mientras que la gráfica para la función polinomial tiende asintóticamente a cero por encima del eje.

La superficie ECL para la función lineal que cumple con la condición de la cúspide de Kato conserva las características fundamentales de la ECL para la función más exacta utilizada hasta ahora (la pared positiva cerca a cero, la *órbita* estabilizada por correlación, el comportamiento asintótico cuando las

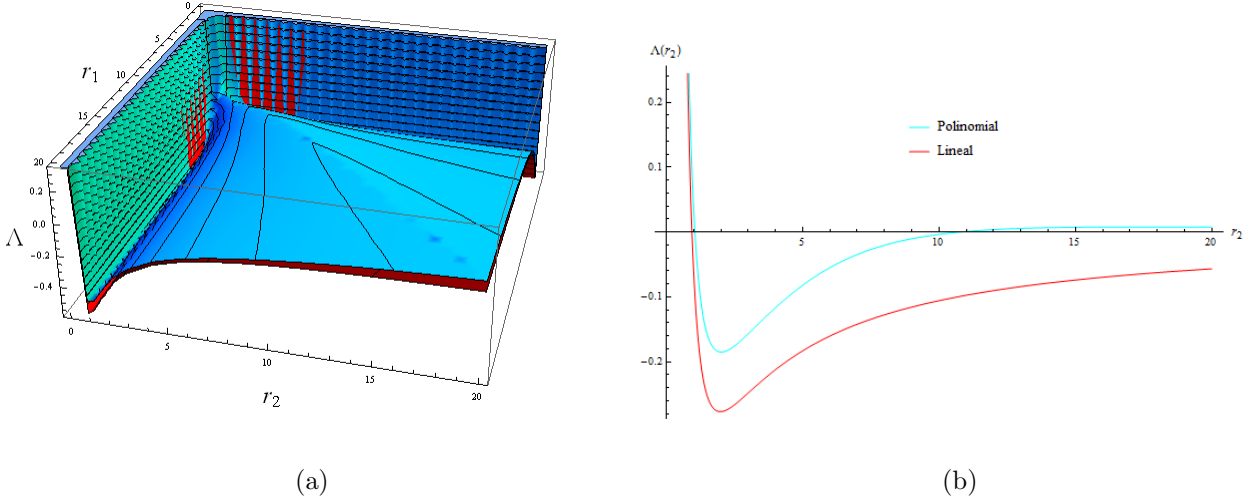


Figura 4: Comparación entre las superficies ECL para las funciones de onda con factor de correlación lineal y polinomial mencionadas anteriormente (a) en todo el espacio de configuraciones de r_1 y r_2 . (b) En la configuración co-circular ($r_1 = r_2$). Los ejes están dados en unidades atómicas.

distancias tienden a infinito, entre otras) con una ligera traslación hacia abajo. Las características mencionadas permiten utilizar la función lineal que cumple con la cúspide de Kato para análisis del comportamiento de la ECL de tipo cualitativo.

4.2. Serie isoelectrónica del He

4.2.1. Energía marginal y condicional para átomos de dos electrones

En la sección anterior se comparó la función polinomial de mayor exactitud junto con la función lineal que cumple la condición de la cúspide de Kato, concluyendo que la función lineal es útil para análisis cualitativos, además de proporcionar una buena energía total del sistema.

Recordando la estructura de esta función

$$\Phi(s, t, u) = N' e^{-\zeta} (2 + u) \quad (35)$$

la optimización de esta función aplicando el PV es relativamente rápida y sencilla debido a que solo contiene un parámetro variacional en comparación con la función polinomial (contiene 6 parámetros) o la función lineal sin la condición de la cúspide de Kato (contiene 3 parámetros), por lo que se escogió esta función con el fin de estudiar la serie isoelectrónica del He y su comportamiento.

En la Tabla 4 se muestran las energías marginal, condicional, total calculada y experimental[19] para la serie isoelectrónica del He calculadas utilizando la función lineal que cumple con la condición de la

cúspide de Kato.

Tabla 4: Energía marginal, condicional y experimental para la serie isoelectrónica del átomo He.

Elemento	ζ	Energía Marginal (a.u.)	Energía Cond. (a.u.)	Energía Total (a.u.)	Energía Exp. (a.u.)
H^-	0.826	-1.15	0.64	-0.51	-0.53
He	1.885	-5.350	2.461	-2.888	-2.903
Li^+	2.915	-12.56	5.29	-7.26	-7.29
Be^{2+}	3.933	-22.78	9.14	-13.64	-13.67
B^{3+}	4.945	-36.00	13.99	-22.00	-22.04
C^{4+}	5.953	-52.22	19.84	-32.38	-32.4
N^{5+}	6.959	-71.44	26.69	-44.76	-44.8
O^{6+}	7.964	-93.67	34.54	-59.13	-59.2
F^{7+}	8.968	-118.89	43.39	-75.50	-75.5

En la Tabla 4 se observa que la función proporciona una buena exactitud para la serie isoelectrónica del He, presentando un error de alrededor de 0.03 a.u. . En general para todos los átomos de la serie, la energía marginal es mayor a la energía de dos electrones independientes que interactúan con un núcleo de carga Z (cada electrón posee una energía de $-Z^2/2$)[18] y la energía condicional también posee un valor positivo grande en comparación con el esperado.

4.2.2. Superficie ECL para átomos de dos electrones

Continuando con la función lineal, se decidió extraer la superficie ECL para la serie isoelectrónica del He, con el fin de analizar su comportamiento.

En la Figura 5 se muestra las gráficas de las superficies ECL para el H^- , He, Li^+ y Be^{2+} , no se presentan las gráficas para los átomos siguientes debido a que su comportamiento era análogo siendo suficiente el análisis de solo algunos de ellos. La Figura 5(a) muestra la superficie ECL total para los átomos mencionados, se observa que el comportamiento entre ellos es análogo, cuando r_1 y r_2 tienden a infinito las superficies tienden asintóticamente hacia un valor negativo, el cual baja cada vez más con respecto al número atómico, sin embargo, en una de las secciones anteriores se mostró que la función lineal producía que el valor asintótico fuera negativo y no cero como sucede con la función más exacta, por lo que es probable que realmente todas estas funciones tiendan a cero al usar una función más exacta. Como se mencionó anteriormente con el He, todas las funciones tienden a infinito ya sea cuando r_1 o r_2 se acercan a cero.

Si se observa la Figura 5(b), la configuración co-circular de los átomos de dos electrones posee un pozo de correlación estabilizador excepto el H^- , esto puede estar relacionado al hecho de que el electrón extra que posee el H^- está muy débilmente ligado debido a su poca carga nuclear. La profundidad de los pozos de correlación varía según el número atómico, exhibiendo mayor profundidad a medida que aumenta Z , además se observa que su posición también varía con respecto a Z .

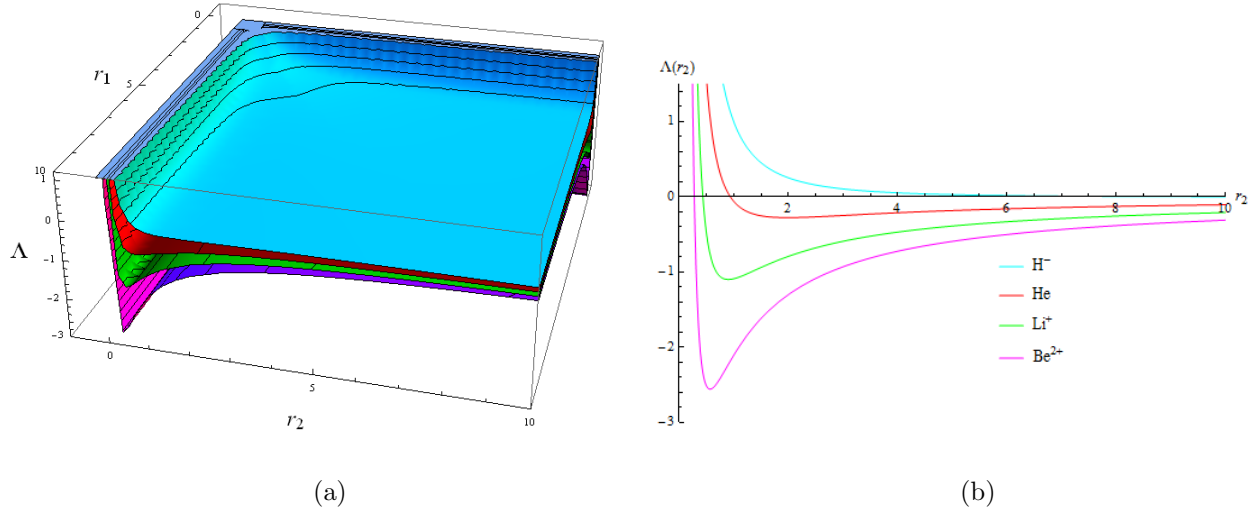


Figura 5: Comparación entre las superficies ECL para algunos átomos de dos electrones (a) en todo el espacio de configuraciones de r_1 y r_2 . (b) En la configuración co-circular ($r_1 = r_2$). Los ejes están dados en unidades atómicas.

Todos los átomos poseen la *órbita* de correlación estabilizadora en su superficie ECL, sin embargo, su profundidad y posición varía en cada átomo, similar a lo que sucede en la configuración co-circular, se observa que este pozo en el que se encuentra la *órbita* de correlación estabilizadora se vuelve cada vez mas angosto, volviéndose un poco mas localizado el pozo a medida que aumenta el número atómico.

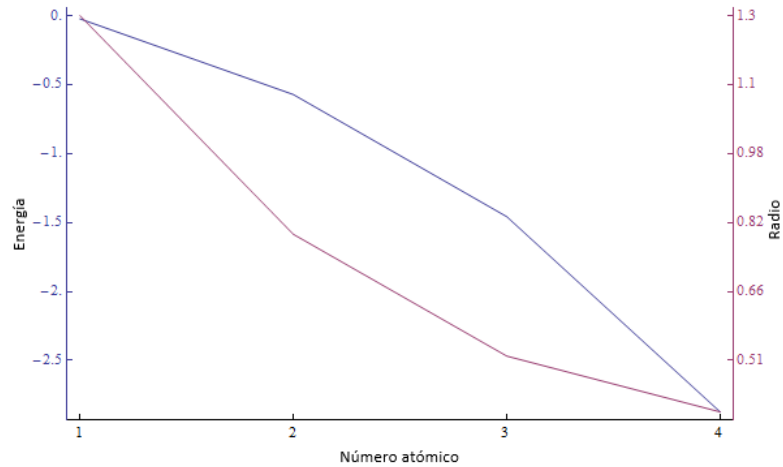


Figura 6: Energía local y radio de las *órbitas* de correlación estabilizadoras. Los ejes están dados en unidades atómicas.

En la Figura 6 se muestra el comportamiento que exhiben la energía en el fondo de la *órbita* de correlación estabilizadora y el radio en el cual posee esa energía. Como se había mencionado anteriormente se observa una clara tendencia entre los átomos, la energía en el fondo del pozo se vuelve mas negativa

a medida que aumenta el número atómico mientras que el radio en el cual se presentan estas energías se acerca cada vez mas al núcleo.

La atracción coulombiana depende de la carga del núcleo, la atracción que siente el electrón por el núcleo aumenta cuando Z es mayor; si la atracción es mayor la distancia entre el electrón y el núcleo tiende a disminuir. Esto explica porque la *órbita* estabilizada por correlación se vuelve mas estable cuando Z es mayor y se encuentra a un r_1 o r_2 mas pequeño.

4.2.3. Funciones marginal y condicional para átomos de dos electrones

En esta sección se mostrará las gráficas de las funciones marginal y condicional para algunos átomos de dos electrones con el fin de analizar su comportamiento y tendencias.

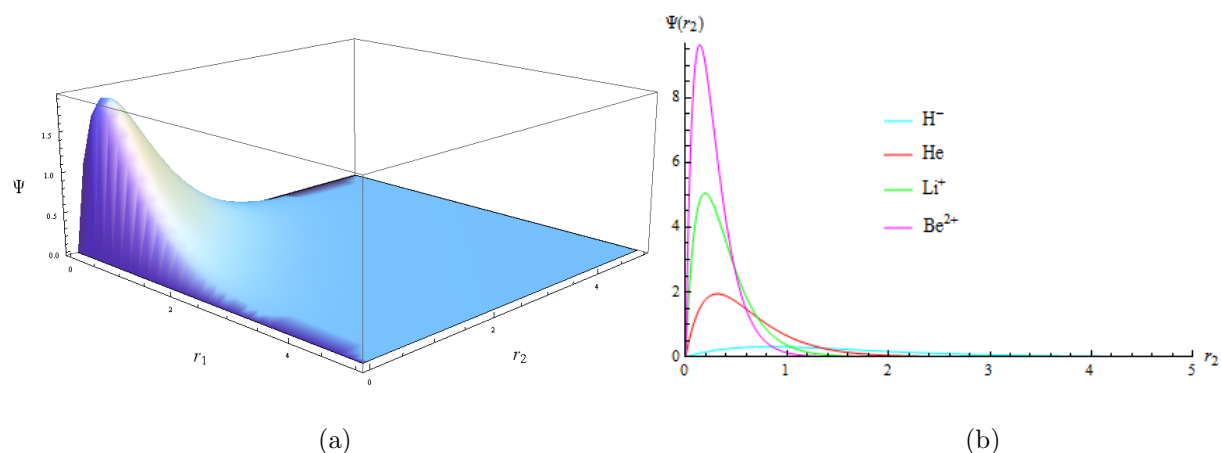


Figura 7: (a)Función marginal para el átomo de He utilizando la función total lineal que cumple la condición de la cúspide de Kato. (b)Comparación de la función marginal para átomos de dos electrones en la configuración co-circular. Los ejes estan dados en unidades atómicas.

La Figura 7(a) muestra la función marginal para el átomo de He determinada a partir de la función total lineal que cumple con la condición de la cúspide de Kato. En esta gráfica se observa que la función es simétrica para r_1 y r_2 porque como ya se había mencionado, es imposible distinguir un electrón de otro. Además se observa que la función posee un máximo global posicionado en la configuración co-circular ($r_1 = r_2$), luego decrece de manera asintótica hacia cero cuando las distancia r_1 o r_2 se alejan del núcleo y la función se anulan cuando ellas son cero.

Si se analiza la densidad marginal $|\Psi(r_1, r_2)|^2$, existe una probabilidad nula de encontrar alguno de los electrones en el núcleo o muy cerca de él y una probabilidad casi nula de encontrar los electrones a distancias muy lejanas del núcleo, sin embargo, existe una probabilidad máxima de encontrar los electrones en una de las configuraciones co-circulares.

En la Figura 7(b) se muestra la función marginal para los átomos H^- , He, Li^+ y Be^{2+} en la configuración co-circular. Se observa que la función inicia en cero y crece, luego decae asintóticamente a cero,

comportamiento que se muestra en todos los átomos. Todas las funciones que se muestran en la Figura 7(b) poseen un máximo, sin embargo, la posición y altura varia con el número atómico; cuando Z es mayor la altura del máximo aumenta y se acerca a el núcleo, cambiando también su curvatura. Como se menciono anteriormente, la atracción que genera una mayor carga nuclear provoca que la máxima probabilidad de encontrar a los electrones sea cada vez mas cerca al núcleo.

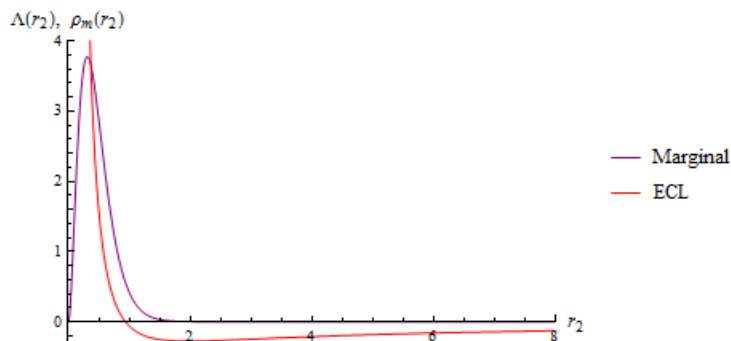


Figura 8: Densidad de probabilidad marginal (ρ_m) y superficie ECL para el átomo de He en la configuración co-circular.

La ecuación para determinar la energía condicional [Ec. (19)] posee la expresión $|\Psi|^2\Lambda(r_1, r_2)$, esto explica el valor positivo tan alto que posee la energía condicional, dado que al multiplicar la densidad marginal por la ECL la *órbita* de correlación estabilizadora tiene una contribución muy baja a la energía condicional provocando que la mayor contribución provenga de la pared positiva que presenta la superficie cuando r_1 y r_2 se acercan a cero [Figura 8]. No se debe ignorar que la función de onda marginal contiene la información sobre la *órbita* estabilizadora debido a que la ECL se extrae de ella, esto se ve reflejado en el valor de la energía marginal por su valor negativa mas alto del espetado.

En la Figura 8 se observa que la energía condicional es la medida de las contribuciones desestabilizadoras que posee la ECL a la energía total del átomo, a su vez, la energía marginal se interpreta como la medida de las contribuciones estabilizadoras a la energía total del átomo que también se visualizan en la ECL.

La función condicional que se muestra en la Figura 9 esta dada para el ángulo (θ) entre los dos electrones para la configuración co-circular a distintos valores de r_2 . En esta gráfica se reemplaza la variable r_{12} por el ángulo debido a que, en la configuración co-circular, el triángulo formado por los electrones y el núcleo es isosceles (Figura 10). Al trazar la altura, esa se comporta como bisectriz del ángulo θ y divide la base en partes iguales, permitiendo utilizar funciones trigonométricas y mostrar que $r_{12} = 2r_1\text{Sen}(\theta/2)$.

En la Figura 9 se observa la función condicional para la configuración co-circular a varias distancias electrón-núcleo, esta gráfica es igual para todos los átomos debido a que el factor de correlación lineal en la función total es igual para todos como consecuencia de imponer la condición de la cúspide de Kato.

Para cualquier otra función de onda, el factor de correlación va a variar para cada átomo sin im-

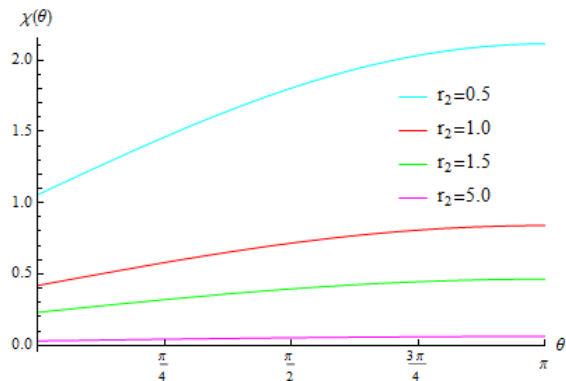


Figura 9: Función condicional (Es la misma para todos los átomos) vs el ángulo entre los dos electrones para diferentes distancias al núcleo, la gráfica esta dada para la configuración co-circular. Los ejes están en unidades atómicas.

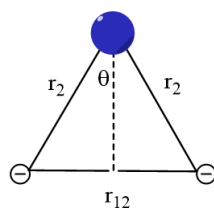


Figura 10: Triángulo formado por el átomo de dos electrones cuando se encuentra en la configuración co-circular.

portar si cumple o no con la condición de la cúspide. Para funciones distintas a la función lineal, el comportamiento de la función condicional es análogo mas no igual.

La función inicia en un valor distinto a cero cuando los electrones se encuentran “superpuestos” y crece a medida que los electrones se alejan, obteniendo su mayor valor cuando se encuentra en posiciones totalmente opuestas (180°). También se observa que la función condicional aumenta su valor y su curvatura a medida que r_2 se hace mas pequeña, sin embargo, conserva la tendencia de que su máximo se encuentre a 180° .

Un análisis de la Figura 9 es que la menor probabilidad condicional de encontrar a los electrones es cuando el ángulo entre ellos es casi nulo, sin embargo, su probabilidad aumenta a medida que se alejan siendo máxima cuando se encuentran a lados opuestos del núcleo.

5. Conclusiones

Se aplicó la Factorización Marginal-Condional a la serie isoelectrónica del He y se determinaron las ecuaciones que gobiernan las funciones marginal y condicional, obteniendo que este es un sistema de ecuaciones autoconsistente. Esta factorización produce que la energía total se particiona en dos contribuciones, una energía marginal y una energía condicional. Sin embargo, los resultados arrojaron que la energía marginal tiene un valor negativo mucho mayor al de dos electrones no correlacionados que esten bajo la interacción de un núcleo de carga Z , concluyendo que este valor no se puede interpretar como una energía no correlacionada. A su vez, la energía condicional posee un valor positivo grande que no se puede interpretar como una energía de correlación según la definición mencionada en el documento.

Aplicar la Factorización Marginal-Condional a átomos de dos electrones origina una superficie ECL, que posee un alto poder interpretativo. Esta superficie es simétrica con respecto a r_1 y r_2 , exhibiendo una *órbita* estabilizada por correlación, la cual se acerca al núcleo y se vuelve mas estable a medida que aumenta el número atómico en la serie isoelectrónica. Cuando r_1 y r_2 estan muy cerca a cero la superficie crece y se va hacia infinito.

La función marginal también es simétrica y posee un máximo global para todos los átomos de la serie. Este máximo se ubica en la línea $r_1 = r_2$ y exhibe una clara tendencia al aumentar el número atómico, similar a lo que sucede con la *órbita* de correlación. La posición del máximo global se acerca al núcleo y su altura es mayor cuando Z es mas grande.

Por último, como la energía condicional depende del producto $|\Psi|^2\Lambda(r_1, r_2)$, la posición en la que se ubica el máximo de la función marginal produce que la *órbita* estabilizada por correlación tenga poca contribución al momento de calcular esta energía, sin embargo, se debe tener en cuenta que la función marginal posee información sobre la *órbita* debido a que el sistema de ecuaciones diferenciales que la gobierna es autoconsistente; por lo tanto, la energía condicional se interpreta como la medida de las contribuciones desestabilizadoras de la energía total del átomo, mientras que la energía marginal se interpreta como la medida de las contribuciones estabilizadoras de la energía total del átomo.

Referencias

- [1] W. Kutzelnigg, in *Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics*, edited by J. Rychlewski (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003), p. 4.
- [2] E.A. Hylleraas, *Zeit. Phys.* **54**, 347 (1929).
- [3] G. Hunter, *Int. J. of Quant. Chem.* **8**, 413 (1974).
- [4] G. Hunter, *Int. J. of Quant. Chem.* **9**, 311 (1975).
- [5] G. Hunter, *Int. J. of Quant. Chem.* **21**, 1041 (1982).
- [6] T. Helgaker, P. Jorgensen and J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory*, (John Wiley & sons Ltd, Great Britain, 2000), p. 256-259.
- [7] T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151 (1957).
- [8] W. Kutzelnigg, in *Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics*, edited by J. Rychlewski (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003), p. 77-79.
- [9] V. Magnasco, *Elementary Methods of Molecular Quantum Mechanics*, (Elsevier, The Netherlands, 2007), p. 317-318.
- [10] T. Helgaker, P. Jorgensen and J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory*, (John Wiley & sons Ltd, Great Britain, 2000), p. 265-266.
- [11] H.M. James and A.S. Coolidge, *J. Chem. Phys.* **1**, 825 (1933).
- [12] W. Koos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **43**, 2429 (1965).
- [13] J. Rychlewski and J. Komasa, in *Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics*, edited by J. Rychlewski (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003), p. 92.
- [14] D.V. Lindley, *Introduction to Probability and Statistics from a Bayesian Viewpoint: Part 1. Probability*, (Cambridge University Press, Great Britain, 1965), p. 19.
- [15] N.I. Gidopoulos and E.K.U. Gross, e-print arXiv:cond-mat/ 0502433, (2005).
- [16] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5 ed (Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2000), p. 258.
- [17] T. Kinoshita, *Phys.Rev.* **105:5**, 1490 (1957).
- [18] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5 ed (Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2000), p. 140.
- [19] P. Walsh and S. Borowitz, *Phys. Rev.* **119:4**, 1247(1960).