

La Transición Átomo-Molécula en la Estructura de Sistemas Coulombianos de Tres Partículas

Bárbara Zamora,^{*} Laura D. Salas,^{**} and Julio C. Arce^{***}
Departamento de Química, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia

Formulamos una estrategia para tratar de manera unificada sistemas de los tipos atómico y molecular. Empleando como prototipos los sistemas de tres partículas Ps^- , Mu^- , H^- , He , Mu_2^+ y H_2^+ , y partiendo de dos formas de factorización marginal-condicional para funciones de onda explícitamente correlacionadas de todas las partículas, construimos curvas y superficies de energía potencial no adiabáticas. A partir de la topología de éstas y de las distribuciones marginales, dilucidamos la naturaleza de la transición estructural átomo-molécula en función de la masa y la carga.

I. INTRODUCCIÓN

La disciplina de la química cuántica consiste en la combinación de la mecánica cuántica de muchos cuerpos con la aproximación de Born-Oppenheimer (ABO) [1]. Esta última se basa en la separación adiabática de los grados de libertad de los electrones y los núcleos, en virtud de que en las moléculas y otros agregados atómicos las masas de los primeros son mucho menores que las de los segundos. La ABO justifica el concepto de superficie de energía potencial (SEP), tan importante para la discusión de la estructura geométrica, las vibraciones y la espectroscopía de las moléculas. En particular, en muchos casos la SEP permite una discusión cuasi-clásica de los movimientos nucleares y las reacciones químicas.

Por simplicidad, consideremos sistemas de tres partículas cargadas, por ejemplo $p^+e^-e^-$ y $p^+p^+e^-$. ¿Por qué consideramos al primero como un átomo (H^-) y al segundo como una molécula (H_2^+)? La respuesta inmediata tiene dos partes: el protón es mucho más masivo que el electrón, y el primero tiene un solo protón mientras que el segundo tiene dos. Pero esta respuesta tiene sentido solo dentro del contexto de la ABO. Podemos objetar que una diferencia tan fundamental no debería depender de una aproximación matemática. ¿Cómo clasificamos al sistema $e^+e^-e^-$ (Ps^-), o a su versión de carga conjugada $e^-e^+e^+$ (Ps^+), dado que todas las partículas tienen la misma masa y, por ende, la ABO no se puede aplicar? Adicionalmente, existen situaciones comunes donde la ABO falla estrepitosamente, como en el fenómeno de la conversión interna.

Desde el punto de vista conceptual, e incluso computacional en algunos casos, sería más satisfactorio poseer un tratamiento unificado de los átomos y las moléculas. El más evidente consiste en no usar la ABO, lo que a veces se llama ‘teoría de estructura molecular pre-Born-Oppenheimer’ [2]. Además del tremendo aumento en la dificultad del tratamiento computacional, surge el problema de interpretar la función de onda de muchos cuerpos,

la cual trata a los electrones y los núcleos de igual manera. Por ello, para caracterizar la estructura del sistema se han introducido varios tipos de densidad, como la densidad efectiva de una partícula [3, 4]. Esto ha permitido identificar la transición estructural desde una distribución de tipo atómico a una de tipo molecular en sistemas Coulombianos de tres partículas, con dos de ellas de igual carga, sin hacer ninguna suposición *ad hoc* basada en las masas de las partículas [3]. Sin embargo, el comportamiento de dicha densidad depende del punto de referencia usado para su definición, una ambigüedad que debilita la confianza en los resultados [4].

Reconociendo la gran utilidad del concepto de SEP, Salas y Arce [5] han propuesto generalizarlo para sistemas que no admiten la ABO. Esto fue logrado rigurosamente partiendo de una factorización marginal-condicional (FMC) exacta de la función de onda [6]. Específicamente, se mostró que es posible obtener una SEP no adiabática (SEPNA) radial, $U(r_1, r_2)$, para estados S de átomos de dos electrones. Esta estrategia se aplicó al estado basal del He, empleando funciones de onda explícitamente correlacionadas tipo Hylleraas [7]. La topografía de la SEPNA permitió extraer una interpretación clásica de tipo molecular de la estructura del átomo, además de establecer su dependencia de la correlación entre las partículas. También, se señaló que la SEPNA provee un marco para discutir la correlación electrónica, el rompimiento de la simetría y las transiciones de fase cuánticas.

Siguiendo una estrategia análoga, Valencia y col. [8] formularon un modelo tipo molecular exacto de los estados S del He y su serie isoelectrónica, generalizando el concepto de curva de energía potencial (CEP).

El propósito de esta investigación es extender el trabajo de Salas y Arce [5] y de Valencia y col. [8] para dilucidar la transición estructural átomo-molécula en sistemas Coulombianos de tres partículas, a medida que se varían las masas y las cargas, complementando los trabajos reportados en las Refs. [3, 4] de una manera rigurosa y libre de ambigüedades. En particular, construiremos y analizaremos CEPs y SEPns no adiabáticas, a partir de funciones de ensayo variacionales explícitamente correlacionadas.

^{*} barbara.zamora@correounivalle.edu.co

^{**} Codirectora; laura.salas@correounivalle.edu.co

^{***} Director; julio.arce@correounivalle.edu.co

II. FORMALISMO

La función de onda electrónica para cualquier estado esféricamente simétrico (S) de un átomo de dos electrones se puede factorizar en una parte angular y una parte radial, y la función radial se puede expresar en términos de las distancias de los electrones al núcleo fijo, r_1, r_2 , y la distancia interelectrónica, r_{12} [9]. Estas coordenadas internas determinan la forma y el tamaño del triángulo electrón-núcleo-electrón y son independientes entre sí, excepto que deben satisfacer la desigualdad triangular $|r_{12} - r_2| \leq r_1 \leq r_{12} + r_2$. La función angular es irrelevante para nuestros propósitos.

En esta tesis tratamos con sistemas de tres partículas

móviles, dos de las cuales tienen cargas iguales. Las coordenadas r_{13} y r_{23} representan las distancias entre cada una de las dos partículas de igual carga y la partícula de carga distinta, y r_{12} representa la distancia entre las partículas de igual carga. Ahora, la desigualdad triangular toma la forma $|r_{12} - r_{23}| \leq r_{13} \leq r_{12} + r_{23}$ ó $|r_{12} - r_{13}| \leq r_{23} \leq r_{12} + r_{13}$ ó $|r_{13} - r_{23}| \leq r_{12} \leq r_{13} + r_{23}$. La ecuación de Schrödinger interna

$$\hat{H}\Phi(r_{13}, r_{23}, r_{12}) = E\Phi(r_{13}, r_{23}, r_{12}) \quad (1)$$

determina la energía no relativista del átomo, E . El elemento de volumen en este espacio de configuraciones es $dV = r_{13}r_{23}r_{12}dr_{13}dr_{23}dr_{12}$. En este sistema de coordenadas internas el Hamiltoniano toma la forma [10]

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{23}^2} + \frac{2}{r_{23}} \frac{\partial}{\partial r_{23}} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_1} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{13}^2} + \frac{2}{r_{13}} \frac{\partial}{\partial r_{13}} \right) \\ & - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right) - \frac{1}{m_3} \frac{r_{23}^2 + r_{13}^2 - r_{12}^2}{2r_{23}r_{13}} \frac{\partial^2}{\partial r_{23}\partial r_{13}} \\ & - \frac{1}{m_2} \frac{r_{23}^2 + r_{12}^2 - r_{13}^2}{2r_{23}r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_{23}\partial r_{12}} - \frac{1}{m_1} \frac{r_{13}^2 + r_{12}^2 - r_{23}^2}{2r_{13}r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_{13}\partial r_{12}} \\ & + \frac{q_2q_3}{r_{23}} + \frac{q_1q_3}{r_{13}} + \frac{q_1q_2}{r_{12}}, \end{aligned} \quad (2)$$

donde $q_1 = q_2$ y q_3 son las cargas. Aquí y en adelante usamos unidades atómicas.

La función de distribución conjunta está dada por

$$D(r_{13}, r_{23}, r_{12}) = r_{13}r_{23}r_{12}|\Phi(r_{13}, r_{23}, r_{12})|^2 \quad (3)$$

De acuerdo a la Regla de Bayes [11], esta función se puede factorizar de las siguientes dos maneras:

$$D(r_{13}, r_{23}, r_{12}) = D_m(r_{12})D_c(r_{13}, r_{23}|r_{12}), \quad (4)$$

$$D(r_{13}, r_{23}, r_{12}) = D_m(r_{13}, r_{23})D_c(r_{12}|r_{13}, r_{23}), \quad (5)$$

las cuales llamaremos "Factorización I" (FI) y "Factorización II" (FII), respectivamente. (Obviamente, existen otras factorizaciones, pero no las consideraremos en este trabajo.) En las expresiones anteriores hemos definido las distribuciones marginales

$$D_m(r_{12}) := \int_0^\infty dr_{23} \int_{|r_{12}-r_{23}|}^{r_{12}+r_{23}} dr_{13} D(r_{13}, r_{23}, r_{12}), \quad (6)$$

$$D_m(r_{13}, r_{23}) := \int_{|r_{13}-r_{23}|}^{r_{13}+r_{23}} dr_{12} r_{12} D(r_{13}, r_{23}, r_{12}). \quad (7)$$

En la FI, la distribución marginal $D_m(r_{12})$ se interpreta como la densidad de probabilidad para encontrar las partículas de igual carga a una distancia r_{12} , independientemente de sus distancias a la tercera partícula (r_{13}, r_{23}). (Aquí y en adelante, cuando hablamos de la probabilidad de encontrar dos partículas a una distancia dada, en realidad nos referimos a una vecindad infinitesimal de tal distancia.) Por otra parte, la distribución condicional $D_c(r_{13}, r_{23}|r_{12})$ se interpreta como la densidad de probabilidad para encontrar las partículas de igual carga a distancias r_{13} y r_{23} de la tercera partícula, respectivamente, dado que la distancia entre ellas tiene el valor r_{12} . En la FII, la distribución marginal $D_m(r_{13}, r_{23})$ se interpreta como la densidad de probabilidad para encontrar a las partículas de igual carga a distancias r_{13} y r_{23} de la tercera partícula, respectivamente, independientemente de r_{12} . Por otra parte, la distribución condicional $D_c(r_{12}|r_{13}, r_{23})$ se interpreta como la densidad de probabilidad para encontrar las partículas de igual carga a una distancia r_{12} , dado que se encuentran a distancias r_{13} y r_{23} de la tercera partícula, respectivamente. Una factorización de este tipo fue empleada por Salas y Arce para el átomo de helio con el núcleo fijo [5].

La normalización de $D(r_{13}, r_{23}, r_{12})$,

$$\int_0^\infty dr_{12} r_{12} \int_0^\infty dr_{23} r_{23} \times \int_{|r_{12}-r_{23}|}^{r_{12}+r_{23}} dr_{13} r_{13} D(r_{13}, r_{23}, r_{12}) = 1, \quad (8)$$

$$\int_0^\infty dr_{13} r_{13} \int_0^\infty dr_{23} r_{23} \times \int_{|r_{13}-r_{23}|}^{r_{13}+r_{23}} dr_{12} r_{12} D(r_{13}, r_{23}, r_{12}) = 1, \quad (9)$$

automáticamente implica las normalizaciones de $D_m(r_{12})$ y $D_m(r_{13}, r_{23})$,

$$\int_0^\infty dr_{12} r_{12} D_m(r_{12}) = 1, \quad (10)$$

$$\int_0^\infty dr_{13} r_{13} \int_0^\infty dr_{23} r_{23} D_m(r_{13}, r_{23}) = 1, \quad (11)$$

y las normalizaciones *parciales* de $D_c(r_{13}, r_{23}|r_{12})$ y $D_c(r_{12}|r_{13}, r_{23})$,

$$\int_0^\infty dr_{23} r_{23} \int_{|r_{12}-r_{23}|}^{r_{12}+r_{23}} dr_{13} r_{13} D_c(r_{13}, r_{23}|r_{12}) = 1, \quad (12)$$

$$\int_{|r_{13}-r_{23}|}^{r_{13}+r_{23}} dr_{12} r_{12} D_c(r_{12}|r_{13}, r_{23}) = 1. \quad (13)$$

Siguiendo a Hunter [5, 6], introducimos la FMCI y la FMCIH de la función propia,

$$\Phi(r_{13}, r_{23}, r_{12}) = \psi(r_{12}) \chi(r_{13}, r_{23}|r_{12}), \quad (14)$$

$$\Phi(r_{13}, r_{23}, r_{12}) = \psi(r_{13}, r_{23}) \chi(r_{12}|r_{13}, r_{23}), \quad (15)$$

donde hemos definido las *amplitudes* marginales y condicionales como [5, 12]

$$\begin{aligned} \psi(r_{12}) &:= e^{i\alpha(r_{12})} \\ &\times \left(\int_0^\infty dr_{23} r_{23} \int_{|r_{12}-r_{23}|}^{r_{12}+r_{23}} dr_{13} r_{13} |\Phi(r_{13}, r_{23}, r_{12})|^2 \right)^{1/2} \\ \psi(r_{12}) &\equiv e^{i\alpha(r_{12})} \langle \Phi | \Phi \rangle^{1/2} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \psi(r_{13}, r_{23}) &:= e^{i\alpha(r_{13}, r_{23})} \\ &\times \left(\int_{|r_{13}-r_{23}|}^{r_{13}+r_{23}} dr_{12} r_{12} |\Phi(r_{13}, r_{23}, r_{12})|^2 \right)^{1/2} \\ \psi(r_{13}, r_{23}) &\equiv e^{i\alpha(r_{13}, r_{23})} \langle \Phi | \Phi \rangle^{1/2} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\chi(r_{13}, r_{23}|r_{12}) := e^{-i\alpha(r_{12})} \frac{\Phi(r_{13}, r_{23}, r_{12})}{\langle \Phi | \Phi \rangle^{1/2}}, \quad (18)$$

$$\chi(r_{12}|r_{13}, r_{23}) := e^{-i\alpha(r_{13}, r_{23})} \frac{\Phi(r_{13}, r_{23}, r_{12})}{\langle \Phi | \Phi \rangle^{1/2}}, \quad (19)$$

donde las fases $e^{i\alpha(r_{12})}$ y $e^{i\alpha(r_{13}, r_{23})}$, con $\alpha(r_{12})$ y $\alpha(r_{13}, r_{23})$ reales, son arbitrarias y se escogen a conveniencia. (Para la FMCI, los brackets expresan integrales sobre r_{13}, r_{23} con el Jacobiano $r_{13}r_{23}$; para la FMCIH los brackets expresan la integral sobre r_{12} con el jacobiano r_{12}).

Ahora, las distribuciones marginales y condicionales de la FI y la FII quedan dadas por

$$D_m(r_{12}) = r_{12} |\psi(r_{12})|^2, \quad (20)$$

$$D_m(r_{13}, r_{23}) = r_{13} r_{23} |\psi(r_{13}, r_{23})|^2, \quad (21)$$

$$D_c(r_{13}, r_{23}|r_{12}) = r_{13} r_{23} |\chi(r_{13}, r_{23}|r_{12})|^2, \quad (22)$$

$$D_c(r_{12}|r_{13}, r_{23}) = r_{12} |\chi(r_{12}|r_{13}, r_{23})|^2. \quad (23)$$

Además, las condiciones de normalización (8)-(13) para FI y FII quedan expresadas como

$$\int_0^\infty dr_{12} r_{12} \langle \Phi | \Phi \rangle = 1, \quad (24)$$

$$\int_0^\infty dr_{12} r_{12} |\psi|^2 = 1, \quad (25)$$

$$\langle \chi | \chi \rangle = 1. \quad (26)$$

$$\int_0^\infty dr_{13} r_{13} \int_0^\infty dr_{23} r_{23} \langle \Phi | \Phi \rangle = 1, \quad (27)$$

$$\int_0^\infty dr_{13} r_{13} \int_0^\infty dr_{23} r_{23} |\psi|^2 = 1, \quad (28)$$

$$\langle \chi | \chi \rangle = 1. \quad (29)$$

Para obtener las ecuaciones que gobiernan a ψ y χ en la FMCI y la FMCIH, utilizamos el Principio Variacional de la siguiente forma. Primero, planteamos los respectivos funcionales [5, 12]

$$F[\Phi] \equiv \int_0^\infty dr_{12} r_{12} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \int_0^\infty dr_{12} r_{12} \lambda(r_{12}) (\langle \chi | \chi \rangle - 1) - \epsilon \left(\int_0^\infty dr_{12} r_{12} |\psi|^2 - 1 \right), \quad (30)$$

$$F[\Phi] \equiv \int_0^\infty dr_{13} r_{13} \int_0^\infty dr_{23} r_{23} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \int_0^\infty dr_{13} r_{13} \int_0^\infty dr_{23} r_{23} \lambda(r_{13}, r_{23}) (\langle \chi | \chi \rangle - 1) - \epsilon \left(\int_0^\infty dr_{13} r_{13} \int_0^\infty dr_{23} r_{23} |\psi|^2 - 1 \right), \quad (31)$$

donde, en cada funcional, el primer término es el valor esperado de la energía, el segundo término asegura la normalización parcial de χ (en cada valor r_{12} para $\chi(r_{13}, r_{23} | r_{12})$ y en cada par de valores r_{13}, r_{23} para $\chi(r_{12} | r_{13}, r_{23})$), y el tercer término garantiza la normalización de $\psi(r_{12})$ o de $\psi(r_{13}, r_{23})$. λ y ϵ son los multiplicadores de Lagrange. En segundo lugar, imponemos la condición de extremización $\delta F = 0$, de donde se obtienen las ecuaciones para la MCFI

$$(\hat{T}_{12} + U(r_{12})) \psi(r_{12}) = \epsilon \psi(r_{12}), \quad (32)$$

$$\hat{\Omega}[\psi] \chi(r_{13}, r_{23} | r_{12}) = U(r_{12}) \chi(r_{13}, r_{23} | r_{12}), \quad (33)$$

donde hemos definido

$$\hat{T}_{12} \equiv -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right), \quad (34)$$

$$U(r_{12}) \equiv \frac{\lambda(r_{12})}{\rho_m(r_{12})} - \frac{\hat{T}_{12} \psi(r_{12})}{\psi(r_{12})}, \quad (35)$$

$$\rho_m = \psi^*(r_{12}) \psi(r_{12}),$$

$$\hat{\Omega}[\psi] \equiv \hat{H} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \left(\frac{2}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \frac{\partial \chi}{\partial r_{12}} \right) - \frac{1}{m_2} \frac{r_{23}^2 + r_{12}^2 - r_{13}^2}{2r_{23}r_{12}} \left(\frac{1}{\psi} \frac{\partial \chi}{\partial r_{23}} \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \right) - \frac{1}{m_1} \frac{r_{13}^2 + r_{12}^2 - r_{23}^2}{2r_{13}r_{12}} \left(\frac{1}{\psi} \frac{\partial \chi}{\partial r_{13}} \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \right). \quad (36)$$

Para la FMCII obtenemos

$$(\hat{T}_{13,23} + U(r_{13}, r_{23})) \psi(r_{13}, r_{23}) = \epsilon \psi(r_{13}, r_{23}), \quad (37)$$

$$\hat{\Omega}[\psi] \chi(r_{12} | r_{13}, r_{23}) = U(r_{13}, r_{23}) \chi(r_{12} | r_{13}, r_{23}), \quad (38)$$

donde

$$\hat{T}_{13,23} \equiv -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{23}^2} + \frac{2}{r_{23}} \frac{\partial}{\partial r_{23}} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_3} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{13}^2} + \frac{2}{r_{13}} \frac{\partial}{\partial r_{13}} \right), \quad (39)$$

$$U(r_{12}) \equiv \frac{\lambda(r_{13}, r_{23})}{\rho_m(r_{13}, r_{23})} - \frac{\hat{T}_{13,23} \psi(r_{13}, r_{23})}{\psi(r_{13}, r_{23})}, \quad (40)$$

$$\rho_m = \psi^*(r_{13}, r_{23}) \psi(r_{13}, r_{23}),$$

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}[\psi] \equiv & \hat{H} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right) \left(\frac{2}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial r_{23}} \frac{\partial \chi}{\partial r_{23}} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_3} \right) \left(\frac{2}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial r_{13}} \frac{\partial \chi}{\partial r_{13}} \right) \\ & - \frac{1}{m_2} \frac{r_{23}^2 + r_{12}^2 - r_{13}^2}{2r_{23}r_{12}} \left(\frac{1}{\psi} \frac{\partial \chi}{\partial r_{12}} \frac{\partial \psi}{\partial r_{23}} \right) - \frac{1}{m_1} \frac{r_{13}^2 + r_{12}^2 - r_{23}^2}{2r_{13}r_{12}} \left(\frac{1}{\psi} \frac{\partial \chi}{\partial r_{12}} \frac{\partial \psi}{\partial r_{13}} \right) \\ & - \frac{1}{m_3} \frac{r_{13}^2 + r_{23}^2 - r_{12}^2}{2r_{13}r_{23}} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r_{23} \partial r_{13}} + \frac{1}{\psi} \frac{\partial \chi}{\partial r_{13}} \frac{\partial \psi}{\partial r_{23}} + \frac{1}{\psi} \frac{\partial \chi}{\partial r_{23}} \frac{\partial \psi}{\partial r_{13}} \right). \end{aligned} \quad (41)$$

En las Ecs. (32) y (37), $\hat{T}_{12}$ y $\hat{T}_{13,23}$, dados por las Ecs.(34) y (39), se interpretan como los operadores de la energía cinética para el movimiento relativo entre las dos partículas de igual carga y el movimiento relativo entre las partículas de cargas distintas, respectivamente. En las Ecs. (36) y (41) la notación $\hat{\Omega}[\psi]$ indica que este operador depende explícitamente de $\psi(r_{12})$ o de $\psi(r_{13}, r_{23})$,

según el caso.

Para la FMCI, las Ecs. (32) y (33), y para la FMCII, las Ecs. (37) y (38), respectivamente, constituyen un par de ecuaciones *exactas* de valores propios acopladas, con las siguientes características. Primera, ya que los operadores son hermiticos, los valores propios ϵ y U son reales. Segunda, para la FMCI, al sustituir la Ec. (35) en la

Ec. (32) obtenemos que $\epsilon = \int_0^\infty dr_{12} r_{12} \lambda(r_{12})$. Además, al manipular las ecuaciones obtenemos que también $\epsilon = \int_0^\infty dr_{12} r_{12} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E$. Análogamente, para la FM-CII obtenemos que $\epsilon = \int_0^\infty dr_{13} r_{13} \int_0^\infty dr_{23} r_{23} \lambda(r_{13}, r_{23})$ y que $\epsilon = \int_0^\infty dr_{13} r_{13} \int_0^\infty dr_{23} r_{23} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E$. Por lo tanto, $\lambda(r_{12}) = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ y $\lambda(r_{13}, r_{23}) = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$. Por otro lado, de acuerdo a las Ec. (33) y (38) $U(r_{12}) = \langle \chi | \hat{\Omega}[\psi] | \chi \rangle$ y $U(r_{13}, r_{23}) = \langle \chi | \hat{\Omega}[\psi] | \chi \rangle$, por lo que estas funciones contienen toda la información sobre las atracciones entre las partículas de distinta carga, la repulsión entre las partículas de igual carga y el acople cinético, promediados sobre r_{13} y r_{23} o sobre r_{12} , para la FMCI y la FMCII, respectivamente. Así, en las Ecs. (32) y (37) U juega el rol de un potencial efectivo que, sin embargo, correlaciona las partículas completamente. $U(r_{12})$ es una CEPNA y $U(r_{13}, r_{23})$ es una SEPNA.

III. SISTEMAS Y METODOLOGÍA

Aplicamos el anterior formalismo a los siguientes sistemas: Ps^- ($e^+e^-e^-$), Mu^- ($\mu^+e^-e^-$), H^- ($p^+e^-e^-$),

He ($\alpha^{++}e^-e^-$), Mu_2^+ ($\mu^+\mu^+e^-$) y H_2^+ ($p^+p^+e^-$). Claramente, del segundo al cuarto son de tipo atómico y los dos últimos son de tipo molecular, con la masa de las partículas positivas (“núcleos”) aumentando a lo largo de la serie. El primero se puede considerar como “atómico” (con el positrón como núcleo) o “molecular” (con los electrones como núcleos, recordando que una inversión de todas las cargas no altera la energía del sistema), dependiendo de la comparación que se desee realizar. Como es bien conocido [13], la estabilidad a lo largo de la serie “atómica” y la serie “molecular” aumenta a medida que aumentan las masas de los “núcleos”.

Ya que nuestro propósito principal es obtener y analizar las CEPNAs y las SEPNAs, en lugar de intentar resolver las Ecs. (32),(33) y (37),(38), extrajimos las amplitudes marginales y condicionales, Ecs. (16),(17) y (18),(19), a partir de funciones de prueba analíticas optimizadas variacionalmente [13]. Sin pérdida de generalidad, escogimos $\alpha \equiv 0$, y evaluamos las CEPNAs mediante $U(r_{12}) \approx \langle \chi | \hat{\Omega}[\psi] | \chi \rangle$ y las SEPNAs mediante $U(r_{13}, r_{23}) \approx \langle \chi | \hat{\Omega}[\psi] | \chi \rangle$. Para ello, empleamos el programa *Mathematica 11.1* [14].

La función de ensayo es una Eckart-Gaussiana (EG) con la forma general

$$\Phi(r_{13}, r_{23}, r_{12}) = e^{-\gamma(r_{12}-u_0)^2} (r_{13}^n r_{23}^m e^{-\alpha_1 r_{13} - \beta_1 r_{23}} + r_{13}^m r_{23}^n e^{-\beta_2 r_{13} - \alpha_2 r_{23}}) r_{12}^l \quad (42)$$

donde $\alpha_1 = p\alpha$, $\alpha_2 = q\alpha$, $\beta_1 = q\beta$, $\beta_2 = p\beta$ y α, β, γ y u_0 son parámetros variacionales. Por otro lado, p y q son factores asimétricos definidos como:

$$p = 1 + \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}, \quad q = 1 - \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \quad (m_1 \geq m_2). \quad (43)$$

Para cada sistema, los parámetros variacionales optimizados se encuentran reportados en la Ref. [13]. Con nuestras factorizaciones y esta función de ensayo comprobamos que se cumple el Teorema de Bayes, esto es, que los lados derechos de las Ecs. (14) y (15) son iguales.

Con la función (42) pudimos obtener ψ y χ analíticamente. Sin embargo, en el proceso para obtener las CEPNAs, $U(r_{12})$, aunque pudimos evaluar la integral respecto a r_{13} analíticamente, para evaluar la integral respecto a r_{23} tuvimos que recurrir a una interpolación de los valores de $U(r_{12})$. Para los sistemas Ps^- , Mu^- , H^- y He , obtuvimos las SEPNAs, $U(r_{13}, r_{23})$, de forma analítica. En cambio, para Mu_2^+ y H_2^+ evaluamos la integral con respecto a r_{12} mediante una interpolación de los valores de $U(r_{13}, r_{23})$.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. FMCI

La Tabla I reporta las energías “exactas” [13] y los valores esperados de la energía, evaluados de la manera usual y como la suma de los valores esperados de U y T [véanse las Ecs. (32), (34), (37) y (39)]. Los valores esperados evaluados con el segundo método difieren de los evaluados con el primero a lo sumo en un 0.2 %. Esta pequeña discrepancia se debe a la interpolación involucrada en el cálculo de las CEPNAs. Esto nos permite inferir que nuestras CEPNAs son bastante confiables.

La Fig. 1 muestra las CEPNAs, $U(r_{12})$, para Ps^- , Mu^- , H^- , He , Mu_2^+ y H_2^+ , obtenidas a partir de la función (42) y la MCFI (14). A partir de esta figura podemos hacer las siguientes observaciones. Primera, estas curvas tienen una forma similar a la familiar CEP adiabática asociativa, con un mínimo global (U_e) cuya posición corresponde a la “distancia de enlace de equilibrio” ($r_{12,e}$). Por lo tanto, podemos definir una “energía de enlace de equilibrio” como $D_e \equiv U_\infty - U_e$, donde U_∞ es el valor asintótico. Este último valor corresponde a la energía de los productos en cada una de las siguientes fragmentaciones:

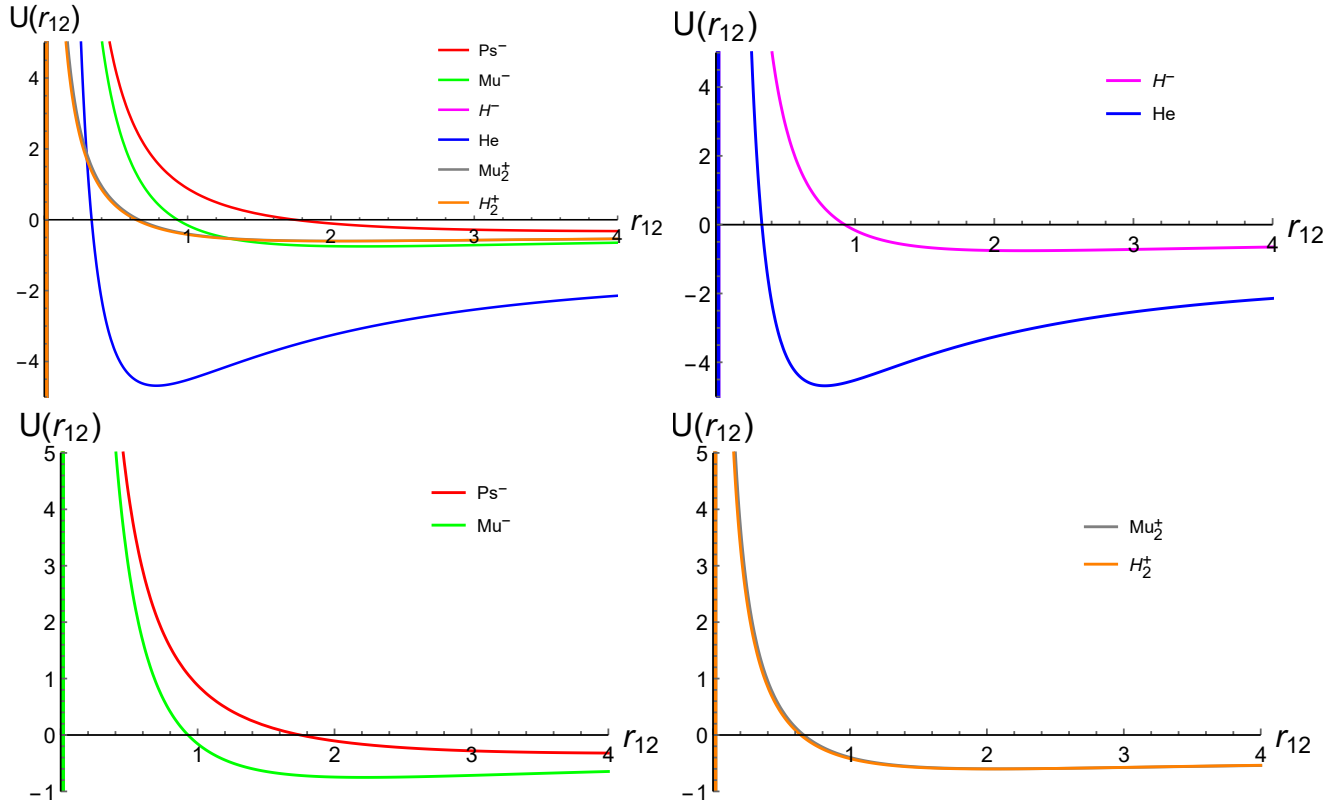


Figura 1. CEPNAs para todos los sistemas.

Tabla I. Parámetros para los sistemas de tres partículas a partir de la MCFI.

Sistema	Energía Exacta	Valor esperado	Energía FMC	$r_{12,e}$	$r_{12,m}$	U_e	U_∞	D_e	E_0
Ps^-	-0.262	-0.260	-0.259	4.61	6.82	-0.324	-0.308	0.0158	0.0646
Mu^-	-0.525	-0.523	-0.523	2.22	3.26	-0.752	-0.475	0.277	0.229
H^-	-0.527	-0.525	-0.526	2.21	3.25	-0.756	-0.476	0.280	0.231
He	-2.90	-2.90	-2.90	0.782	1.10	-4.68	-1.74	2.94	1.78
Mu_2^+	-0.585	-0.583	-0.583	2.10	2.19	-0.599	-0.509	0.0904	0.0160
H_2^+	-0.597	-0.596	-0.596	2.03	2.06	-0.602	-0.510	0.0918	0.00566

U_e , U_∞ , D_e y E_0 son los valores del mínimo, la asíntota, la energía de disociación y la energía de punto cero. $r_{12,e}$ y $r_{12,m}$ son la distancias de enlace y la más probable.

$$Ps^- \rightarrow Ps + e^- \quad (44)$$

$$Mu^- \rightarrow Mu + e^- \quad (45)$$

$$H^- \rightarrow H + e^- \quad (46)$$

$$He \rightarrow He^+ + e^- \quad (47)$$

$$Mu_2^+ \rightarrow Mu + \mu^+ \quad (48)$$

$$H_2^+ \rightarrow H + p^+ \quad (49)$$

Las cuatro primeras se pueden visualizar como procesos de ionización atómica, y las dos últimas como procesos de disociación molecular. La Tabla I consigna U_e , U_∞ y D_e para todos los sistemas. A lo largo de la serie “atómica”

(Ps^- , Mu^- , H^- , He), a medida que aumenta la masa del “núcleo” U_e aumenta, esto es, la estabilidad del sistema aumenta. Del mismo modo, a lo largo de la serie “molecular” (Ps^- , Mu_2^+ , H_2^+), U_e aumenta al aumentar las cargas de los “núcleos”. La misma tendencia se observa para U_∞ y D_e .

Segunda, las curvas de Mu^- y H^- son casi idénticas, a pesar de que el muón y el protón tienen masas muy diferentes ($m_\mu = 206.7686 m_e$, $m_p = 1836.1515 m_e$) [13]. La diferencia en las energías de enlace es de solo $0.003 E_h$. También, las curvas de Mu_2^+ y H_2^+ son casi indistinguibles, con una diferencia en las energías de enlace de tan solo $0.0014 E_h$.

La Fig. 2 compara, para el H_2^+ , la CEPNA obtenida en

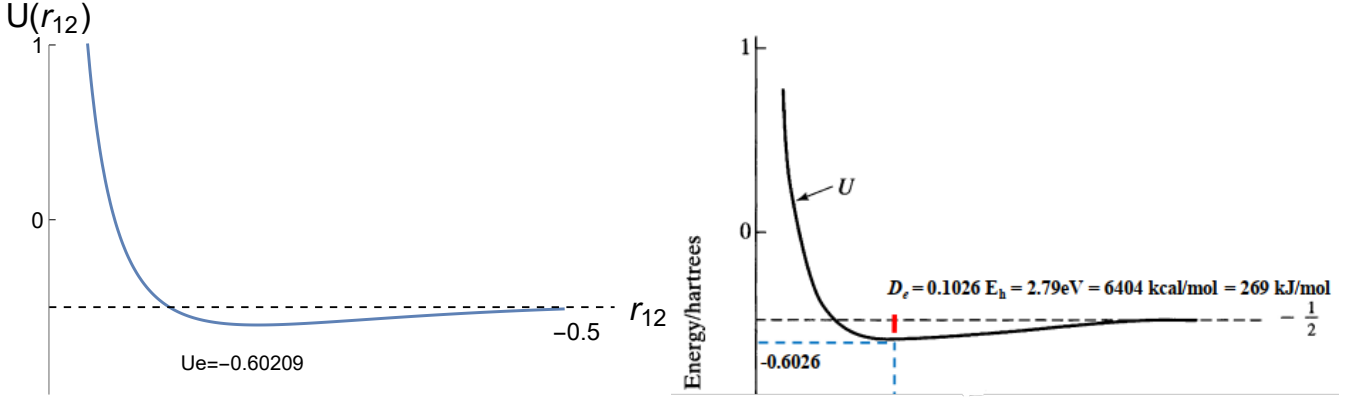


Figura 2. CEPs del H_2^+ . Izquierda: MCFI. Derecha: ABO.

este trabajo con la CEP adiabática obtenida empleando la ABO [1]. Observamos que son muy similares. En particular, en el límite de disociación, donde se obtiene un átomo de H y un protón, ambas toman un valor de $-0.5 E_h$, como debe ser. Por otro lado, nuestra CEPNA tiene $U_e = -0.60209 E_h$, mientras que la CEP adiabática tiene $U_e = -0.6026 E_h$. La pequeña diferencia seguramente se debe a que la primera incluye la energía cinética de los núcleos, mientras que el Hamiltoniano de núcleos fijos usado en la ABO no lo hace. Esta pequeña desestabilización del enlace también se manifiesta en que la distancia de enlace en la CEPNA es 2.02958 bohr, mientras que en la CEP adiabática es 1.9972 bohr, ligeramente menor.

Todas estas observaciones nos permiten concluir que sistemas atómicos o moleculares con núcleos de μ^+ ya han alcanzado prácticamente el límite adiabático, donde la energía cinética nuclear es despreciable. La aproximación de núcleo fijo, esto es, el desprecio de la polarización de masa para los sistemas atómicos y la ABO para los sistemas moleculares, no pueden dar cuenta de estas diferencias.

La Fig. 3 compara las distribuciones marginales, $D_m(r_{12})$, y la Fig. 4 muestra tales distribuciones ubicadas sobre las respectivas CEPNAS. La Tabla I reporta todas las distancias de equilibrio, $r_{12,e}$, y todos los máximos de las distribuciones marginales, $r_{12,m}$, los cuales se interpretan como las distancias “internucleares” más probables. Observamos que, para todos los sistemas, $r_{12,m} > r_{12,e}$, debido a la anarmonicidad de las curvas. A lo largo de la serie atómica Ps^- , Mu^- , H^- , He , estos parámetros disminuyen, indicando que el sistema se hace más compacto, debido a la disminución de la contribución de la energía cinética del núcleo y, en el caso del He , también al aumento de las atracciones electrón-núcleo. A lo largo de la serie molecular Ps^- , Mu_2^+ , H_2^+ se observa la misma tendencia y por la misma razón.

El comportamiento de la distribución marginal a lo largo de toda la serie (Fig. 4) muestra que algo muy importante ocurre entre el He y el H_2^+ (panel superior de la Fig. 3): la función pasa de estar deslocalizada sobre todo el pozo de la CEPNA a estar relativamente localizada al

rededor de la distancia de equilibrio. Este cambio señala la transición del comportamiento atómico al molecular, el cual se ha identificado por medio de otros métodos [3]. Con base en este criterio, de aquí en adelante clasificaremos los sistemas Ps^- , Mu^- , H^- y He como atómicos y los sistemas Mu_2^+ y H_2^+ como moleculares, sin necesidad de apelar a la ABO.

B. FMCI

Las Figs. 5 y 6 muestran las distribuciones marginales, $D_m(r_{13}, r_{23})$, para toda la serie. Observamos que para los sistemas atómicos éstas son unimodales, mientras que para los moleculares éstas son bimodales. Esto es otra manifestación de la transición atómica-molecular discutida en la subsección anterior.

En la Tabla II observamos que el máximo de $D_m(r_{13}, r_{23})$ se desplaza hacia distancias menores a lo largo de la serie atómica, a medida que aumenta la masa del núcleo. (Esta distribución debe ser simétrica con respecto a la diagonal. La pequeña discrepancia entre los valores de las dos coordenadas para los dos primeros sistemas se debe al error numérico.) En el caso del He el cambio es mucho más fuerte, debido al aumento de la carga del núcleo. Lo análogo ocurre para los dos máximos de los sistemas moleculares. También observamos que, en las dos series, la distribución se hace más compacta a medida que aumenta la masa del núcleo. Estos resultados son coherentes con los obtenidos para la FMCI.

Las Figuras 7 y 8 exhiben las SEPNA para toda la serie. Para los sistemas atómicos, observamos que todas presentan dos cuencas perpendiculares, separadas por una cresta a lo largo de la diagonal $r_{13} = r_{23}$, debida a la repulsión entre los electrones [5]. Estas cuencas constituyen pozos altamente anarmónicos de igual profundidad (U_e), la cual aumenta a lo largo de la serie (véase la Tabla II). Estos pozos se originan en las atracciones electrón-núcleo [5], lo cual se constata por el gran aumento en la profundidad para el caso del He , cuyo núcleo tiene doble carga. Además, a lo largo del camino de mínima energía

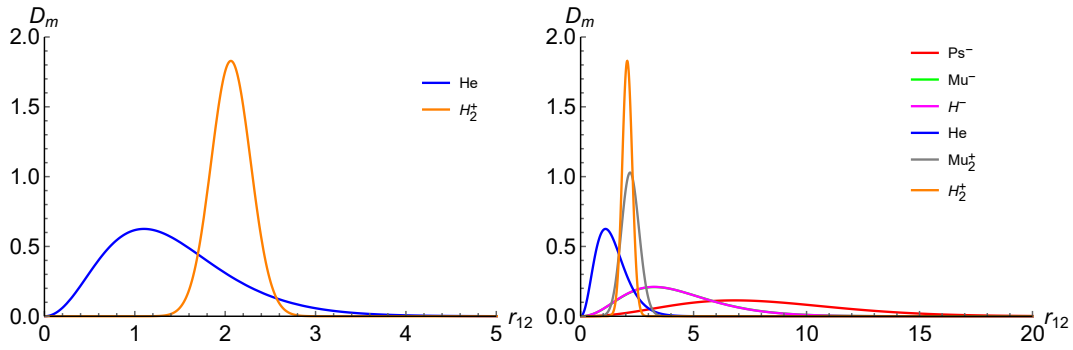


Figura 3. Distribuciones marginales para He y H_2^+ (panel izquierdo), y para todos los sistemas (panel derecho), obtenidas con la FMCI.

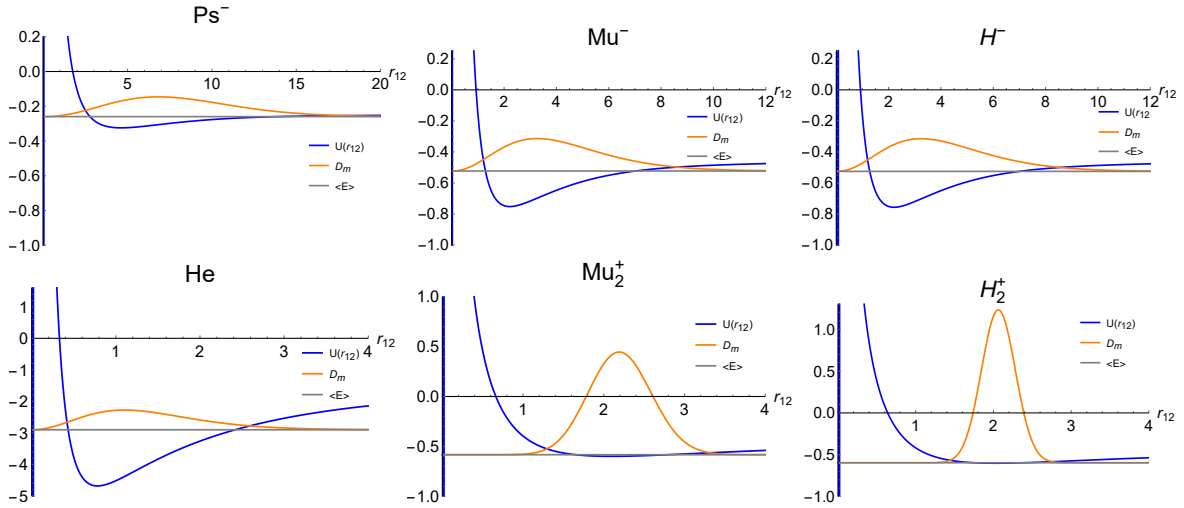


Figura 4. Densidades marginales ubicadas sobre las CEPNAS y valor esperado de la energía, obtenidos con la FMCI.

Tabla II. Parámetros para los sistemas de tres partículas a partir de la MCFIL.

Sistema	$r_{13,e}, r_{23,e}$	U_e	$r_{13,s} = r_{23,s}$	U_s	U_b	E_0	$r_{13,m}, r_{23,m}$
Ps ⁻	0.990 6.89	-0.755	2.21	-0.416	0.338	0.495	3.31 3.26
Mu ⁻	0.490 9.45	-1.58	0.920	-0.986	0.597	1.06	1.55 1.56
H ⁻	0.488 9.45	-1.59	0.915	-0.992	0.599	1.06	1.54 1.54
He	0.261 0.432	-7.61	0.324	-7.29	0.315	4.71	0.605 0.605
Mu ₂ ⁺	0.362 2.21	-3.84	1.21	-2.07	1.77	3.25	0.762 1.99
H ₂ ⁺	0.238 2.07	-7.62	1.10	-4.61	3.02	7.02	0.745 1.71

U_e y $r_{13,e}, r_{23,e}$ son el valor y las coordenadas del mínimo. U_s y $r_{13,s} = r_{23,s}$ son el valor y la posición del punto de silla. U_b es la altura de la barrera. E_0 es la energía de punto cero. $r_{13,m}, r_{23,m}$ son las coordenadas del máximo de la densidad marginal.

entre los dos pozos encontramos un punto de silla (U_s), correspondiente a una distancia electrón-núcleo que disminuye a lo largo de la serie.

Salas y Arce han señalado [5] que se puede hacer una interpretación clásica de la topografía de estas SEPNA's,

de forma análoga a como se hace comúnmente con las SEP's de la ABO. En particular, los mínimos corresponden a dos versiones (indistinguibles) de la misma estructura de equilibrio, donde los dos electrones ocupan órbitas Bohrianas, una de radio $r_{13,e}$ y la otra de radio $r_{23,e}$

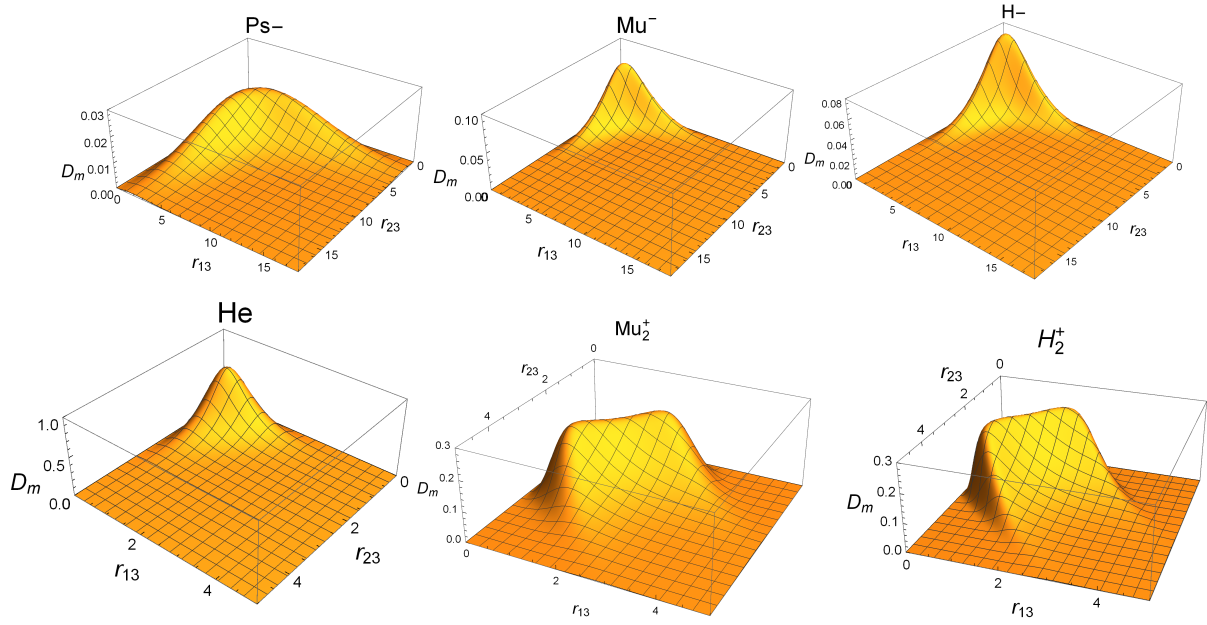


Figura 5. Distribuciones marginales para todos los sistemas, obtenidas con la FMCIL.

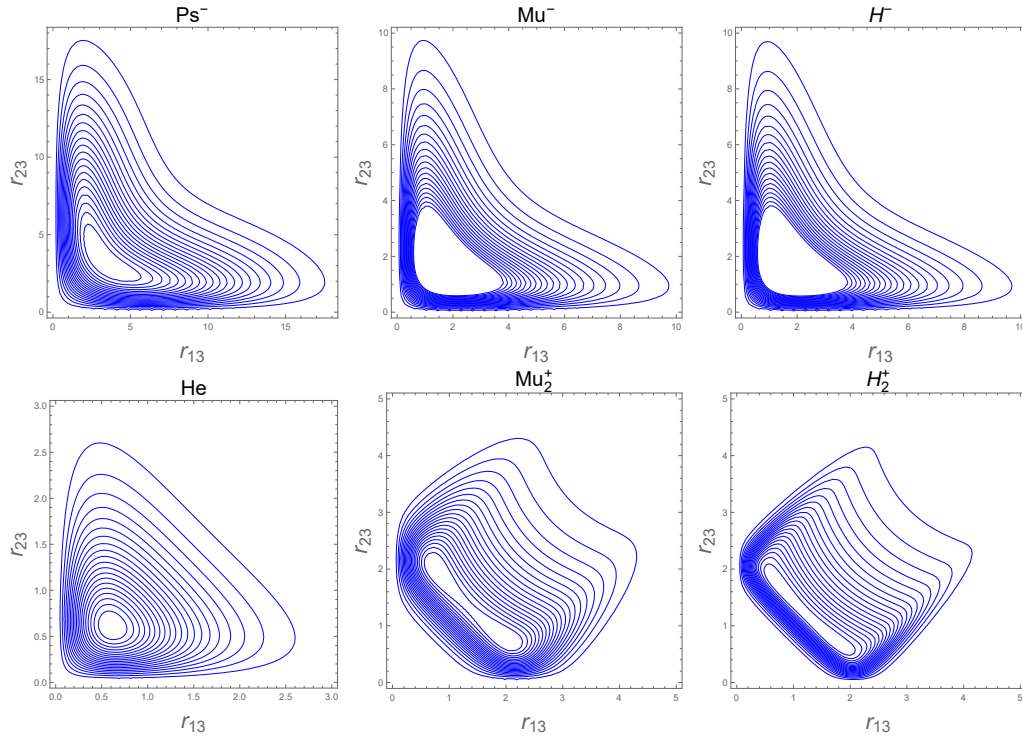


Figura 6. Curvas de nivel de las densidades marginales.

(véase la Tabla II). Estas órbitas llevan a cabo movimientos de “respiración” anarmónicos independientes, los cuales son análogos a los modos moleculares de estiramiento. Puesto que la parte espacial de la función de onda (42) es simétrica bajo la permutación de las coordenadas de

los electrones, estos movimientos ocurren en fase, análogamente a un modo de estiramiento simétrico. Estas versiones se pueden intercambiar a través del punto de silla, el cual constituye una estructura de transición con los dos electrones en la misma órbita.

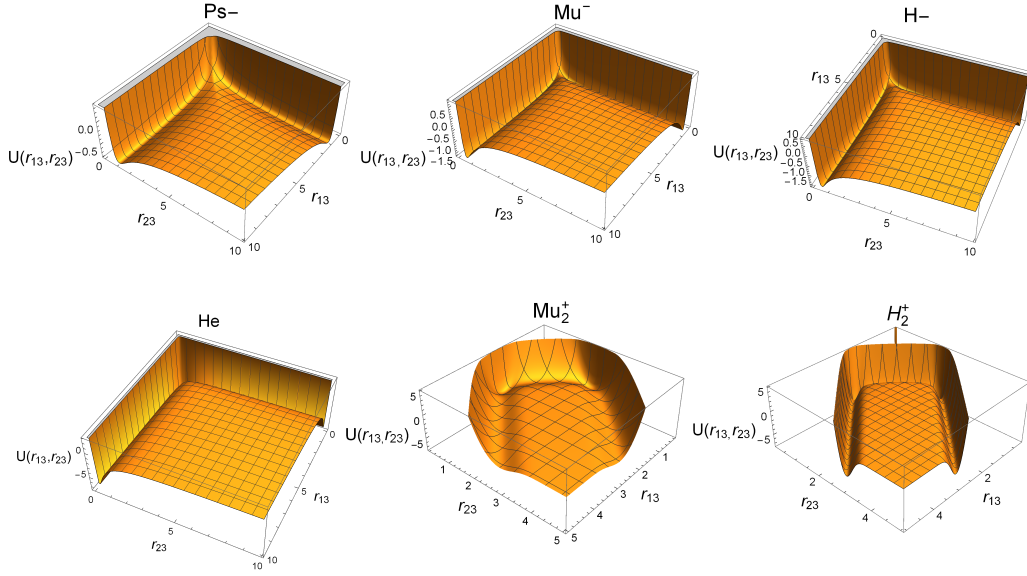


Figura 7. SEPNAs para todos los sistemas, obtenidas con la FMCII.

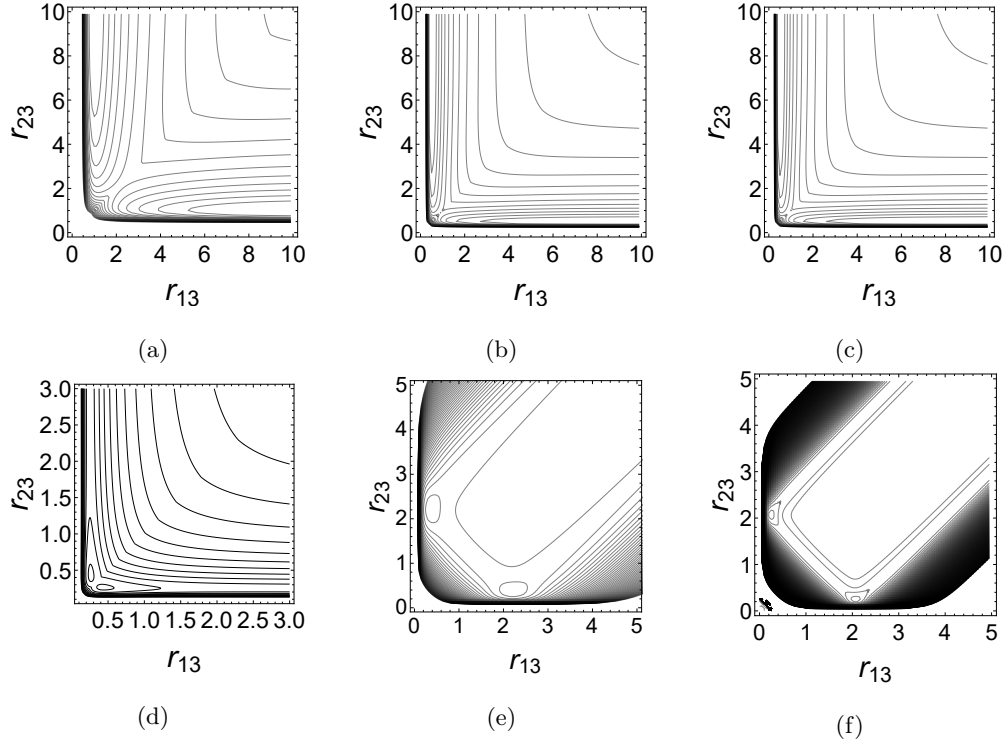


Figura 8. Curvas de nivel de las SEPNAs para (a) Ps^- , (b) Mu^- , (c) H^- , (d) He , (e) Mu_2^+ y (f) H_2^+ , obtenidas con la FMCII.

No obstante, para toda la serie atómica el máximo de la distribución marginal se encuentra sobre la diagonal, esto es, la configuración más probable tiene a los dos electrones sobre la misma órbita. Esto significa que la mecánica cuántica ha frustrado el rompimiento de la simetría “latente” en la SEPNA [5]. Salas y Arce [5] plantearon la

posibilidad de que este comportamiento se puede racionalizar comparando la altura de la barrera definida por el punto de silla y los pozos, $U_b \equiv U_s - U_e$, con la energía de punto cero $E_0 \equiv \langle E \rangle - U_e$. Según los datos de la Tabla II, $E_0 > U_b$ en todos los casos. Entonces, como la energía de punto cero es mayor que la altura de la barrera, estos

resultados parecen confirmar esa hipótesis.

Para los sistemas moleculares, las SEPNA's lucen muy diferentes, otra manifestación de la transición átomo-molécula. Ahora aparecen dos cuencas paralelas, separadas por una colina muy achatada, sin una cresta visible. Estas cuencas terminan en sendos pozos relativamente armónicos, cuyas profundidades aumentan con la masa de los núcleos (véase la Tabla II). Dichos pozos, a su vez, se encuentran dentro de otra cuenca perpendicular a las dos primeras, generándose una cuenca total en forma de rectángulo sin uno de los lados cortos.

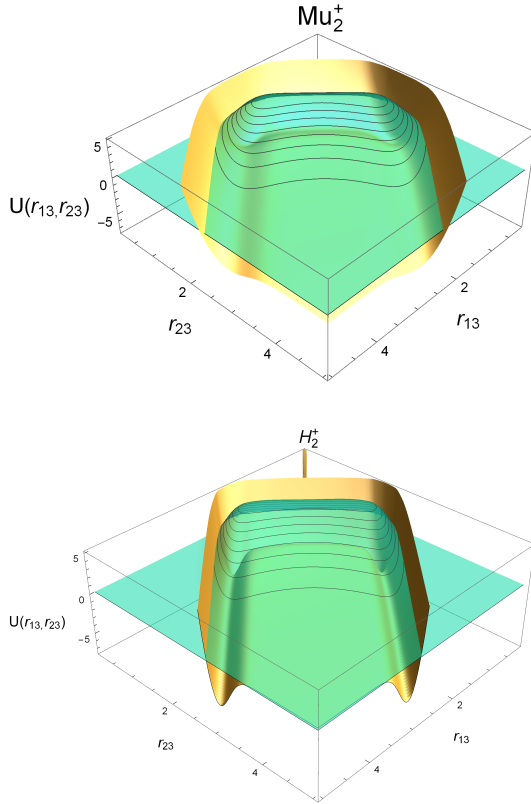


Figura 9. Distribuciones marginales ubicadas sobre las SEPNA's para Mu_2^+ y H_2^+ , obtenidas con la FMCII.

En la interpretación clásica, cada pozo corresponde a una versión con uno de los núcleos muy cerca del electrón y el otro lejos de éste. Estas dos configuraciones se pueden interconvertir pasando por un punto de silla, donde el electrón se encuentra a la misma distancia de los dos núcleos. Las cuencas paralelas corren a 45° , así que a lo largo de una cuenca ambas distancias aumentan por igual, lo cual implica que la distancia entre los núcleos

se mantiene constante. De hecho, la distancia entre estas cuencas coincide con la distancia de enlace (véase la Tabla I). Como las cuencas tienen un ancho finito, pero pequeño, los núcleos pueden ejecutar un movimiento vibratorio de baja amplitud y casi armónico.

La forma como la distribución marginal se “posa” dentro de la SEPNA (Fig. 9), indica que la mecánica cuántica no destruye esta interpretación clásica, solo la hace más borrosa. Por un lado, esto justifica la imagen cuasi-clásica que se usa comúnmente para la descripción de la vibración molecular, sin necesidad de apelar a la ABO. Por otro lado, el hecho de que la bimodalidad de las distribuciones es leve, es decir, las jorobas se solapan, es consistente con el hecho de que se tiene un enlace químico covalente, esto es, el electrón está deslocalizado entre los dos núcleos. Si las jorobas estuvieran bien separadas, el electrón estaría localizado alrededor de uno de los núcleos y no habría enlace, es decir, el sistema se encontraría disociado [véanse las Ecs. (48) y (49)].

Para estos sistemas moleculares resulta que la energía de punto cero es también *mayor* que la altura de la barrera que separa los dos pozos (véase la Tabla II). Por lo tanto, la transición átomo-molécula, es decir, el paso de un comportamiento unimodal a bimodal, no necesita que se cumpla el criterio planteado por Salas y Arce [5].

V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Con base en nuestras dos FMCs hemos obtenido distribuciones marginales, CEPNA's y SEPNA's que nos han permitido caracterizar la transición átomo-molécula en una serie de sistemas Coulombianos de tres partículas, principalmente en función de la masa. Tal transición se manifiesta claramente en la localización de la distribución marginal unidimensional, la bimodalidad de la distribución marginal bidimensional y la topología de la SEPNA. Además, la FMCI nos permitió generar un modelo tipo molecular para todos los sistemas, en el cual los procesos de ionización atómica y disociación molecular se tratan de manera unificada.

Debido a que todos los sistemas considerados consisten de partículas reales, la transición átomo-molécula y el paso del comportamiento no adiabático al adiabático se aprecian de manera relativamente abrupta. Sería instructivo variar las masas y las cargas suavemente, lo cual involucraría partículas ficticias, para apreciar la transición continua. También sería interesante identificar y analizar sistemas donde la energía de punto cero sea menor que la altura de la barrera en la SEPNA, de tal manera que la bimodalidad de la distribución marginal sea más fuerte y la interconversión entre las dos versiones involucre el tunelamiento.

[1] I. N. Levine. *Química Cuántica*. Prentice Hall, 5 edition, (2001).

[2] E. Matyus. Pre-Born-Oppenheimer Molecular Structure

- Theory. *Molecular Physics*, pages 1–34, 2018.
- [3] E. Mátyus, J. Hutter, U. Müller-Herold, and M. Reiher. On the emergence of molecular structure. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 83(5):1–5, 2011.
 - [4] C.G. Rodríguez, A.S. Urbina, F.J. Torres, D. Cazar, and E.V. Ludeña. Non-born–oppenheimer nuclear and electronic densities for a three-particle hooke–coulomb model. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1018:26 – 34, 2013.
 - [5] L. D. Salas and J. C. Arce. Potential energy surfaces in atomic structure: The role of Coulomb correlation in the ground state of helium. *Phys. Rev. A*, **95**:022502, (2017).
 - [6] G. Hunter. Conditional Probability Amplitudes in Waves Mechanics. *Int. J. Quant. Chem.*, **9**:237, (1975).
 - [7] E. A. Hylleraas. Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium. *Z. Phys.*, **54**:347, (1929).
 - [8] V. Valencia, L. D. Salas, and J. C. Arce. *Modelo molecular exacto para los estados S de los átomos de dos electrones . Aplicación al estado basal del He y de su serie isoelectrónica*. Tesis de pregrado, Departamento de Química, Universidad del Valle, Santiago de Cali-Colombia, 2019.
 - [9] E. A. Hylleraas. The Schrödinger Two-Electron Atomic Problem. *Adv. Quantum Chem.*, **1**:1, (1964).
 - [10] A. M. Frolov. Bound-state calculations of Coulomb three-body systems. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 59(6):4270–4280, 1999.
 - [11] A. W. Drake. *Fundamentals of Applied Probability Theory*. McGraw-Hill, (1967).
 - [12] N. I Gidopoulos and E. K. U. Gross. Electronic non-adiabatic states: towards a density functional theory beyond the Born-Oppenheimer approximation. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **372**:20130059, (2014).
 - [13] A. Flores-Riveros and J. F. Rivas-Silva. Variational description of the 3-body Coulomb problem through a correlated Eckart-Gaussian wavefunction. *Brazilian Journal of Physics*, 29(3):529–537, 1999.
 - [14] Mathematica. Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 11.1.1, (2017).