

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**Densidades electrónicas y nucleares No-Born-Oppenheimer para un
modelo Hook-Coulomb de tres partículas**

Andrés Sebastián Urbina Bucheli

Javier Torres, Ph.D., Director de Tesis

Tesis de grado presentada como requisito para la obtención del título de
Licenciado en Química

Quito, mayo de 2015

Universidad San Francisco de Quito

Colegio de Ciencias e Ingeniería

HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS

Densidades electrónicas y nucleares No-Born-Oppenheimer para un modelo Hook-Coulomb de tres partículas

Andrés Sebastián Urbina Bucheli

Javier Torres, Ph.D.
Director de Tesis

Miguel Ángel Méndez, Ph.D.
Miembro del Comité de Tesis

Edgar Carrera, Ph.D.
Miembro del Comité de Tesis

Dr. –Ing. Daniela Almeida
Directora del Programa

Ximena Córdova, Ph.D.
Decana de la Escuela de Ingeniería

Cesar Zambrano, Ph.D.
Decano de la Escuela de Ciencias

Quito, mayo de 2015

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en la Política.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma: _____

Nombre: Andrés Sebastián Urbina Bucheli

C. I.: 1719592733

Fecha: Quito, mayo de 2015

DEDICATORIA

A mi familia, por su paciencia y apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento al Profesor Javier Torres por haberme formado como investigador y por la valiosa dirección en la realización de este trabajo. Su apoyo, confianza y capacidad para guiar mis ideas han sido un aporte invaluable a lo largo de estos años.

Al Profesor Eduardo Ludeña, mi más sincero agradecimiento por haberme permitido contribuir en su investigación y por su generosidad para compartir su experiencia y amplio conocimiento sobre el problema tratado en la presente tesis.

Quiero agradecer de manera especial a Carlos Rodríguez por su importante aporte en el desarrollo de esta tesis y por las vivencias que hemos tenido juntos durante estos años de formación académica.

Mis agradecimientos para todos los miembros del Grupo de Química Computacional y Teórica de la Universidad San Francisco de Quito por el apoyo y ánimo que me han brindado durante mi estancia en este laboratorio.

A mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química por todo el tiempo que hemos compartido, por el respaldo y la amistad.

Un especial agradecimiento a Alejandra, por estar a mi lado y darme las fuerzas para finalizar este trabajo.

Y, por supuesto, el agradecimiento más profundo es para mi familia. A mis padres, Andrés y Alba, por darme la vida y por su ejemplo de respeto, honestidad, sencillez y lucha; a mi hermano Francisco por su paciencia y generosidad.

RESUMEN

Las densidades electrónicas y nucleares para un sistema de tres partículas que interactúan a través de un potencial Hooke-Coulomb son presentadas. Estas densidades se obtienen usando expresiones analíticas exactas al igual que soluciones variacionales. Además, las densidades son calculadas para diferentes puntos de referencia, como el centro de masa global [cm], el centro geométrico entre las partículas idénticas [gc12], el centro geométrico entre las partículas distintas, y la posición de la partícula distinta [p3]. Se ha evidenciado que la topología de las densidades nBO depende de la elección de los puntos de referencia. Este resultado es a su vez es usado para argumentar que en el régimen nBO las propiedades topológicas de la densidad no pueden ser unívocamente correlacionadas con la estructura molecular en la manera que se lo hace en la aproximación BO.

ABSTRACT

Non-Born-Oppenheimer, nBO, one-particle nuclear and electron densities for a Hooke-Coulomb model of a three-body system are presented. These densities are obtained using exact closed-form analytic solutions to this problem as well as variational solutions. Moreover, the densities are calculated using different reference points, such as the global center of mass [cm], the geometric centers between both identical [gc12] and non-identical particles [cm13], and the location of the non-identical particle [p3]. It is shown that the topology of these nBO densities depends upon the choice of the reference points. This result is in turn used to argue that in a nBO regime the topological properties of the one-particle density cannot be univocally correlated with molecular structure, in the way it is done for the Born-Oppenheimer approximation.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	7
ABSTRACT	8
MARCO TEÓRICO.....	12
La ecuación de Schrödinger	12
Aproximación de Born-Oppenheimer	13
La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM).....	13
Régimen No-Born-Oppenheimer	14
MODELO HOOK-COULOMB DE TRES PARTÍCULAS	17
Funciones de onda analíticas y variacionales para el movimiento relativo de las partículas iguales 1 y 2	18
FUNCIÓN DENSIDAD.....	23
Aplicación al sistema H^-	25
Aplicación al sistema H_2^+	26
Aplicación al sistema Ps^-	27
Efecto de la proporción de masa m/m_3 en las densidades asociadas a las partículas idénticas	27
CONCLUSIONES	31
REFERENCIAS	33
ANEXOS	38
Tablas	38
Figuras	43

INTRODUCCIÓN

La mayoría de métodos disponibles para describir propiedades físicas y químicas que ocurren a nivel atómico se basan en la aproximación Born-Oppenheimer (BO) en la cual se asume que los núcleos de una molécula se mantienen fijos con respecto al movimiento electrónico en vista de que su masa es mucho mayor que la de los electrones. Sin embargo, existen fenómenos de gran importancia en el campo de la química (i.e. dinámica de reacciones, dinámica molecular, etc.) en los cuales los efectos cuánticos de los núcleos, así como su dinámica, deben ser considerados. Para lograr esto, se deben desarrollar métodos no-Born-Oppenheimer (nBO), es decir, métodos en los que se levante dicha aproximación, de tal manera que se puedan obtener funciones de onda que describen de forma contemporánea el comportamiento dinámico de los núcleos y los electrones.

Dentro de la aproximación BO, la estructura molecular se puede predecir a partir del análisis topológico de la densidad electrónica (calculada a partir de una función de onda) como se ha propuesto en la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés) desarrollada por Richard Bader. (Bader, 2010) El análisis topológico de Bader representa entonces una invaluable herramienta en la dilucidación de las propiedades estructurales de sistemas moleculares. Sin embargo, para el tratamiento nBO, existe actualmente la interrogante de si es posible o no determinar la estructura molecular a partir de la densidad electrónica calculada en el régimen nBO.

La inclusión del movimiento de los núcleos en la ecuación de Schrödinger hace que la resolución de la misma sea mucho más difícil, por lo que proponer y desarrollar métodos nBO no es una tarea sencilla y por lo tanto no se ha podido evaluar de forma detallada la validez de la teoría de Bader en el régimen nBO. En trabajos recientes, se han desarrollado

métodos para el cálculo de densidades electrónicas y nucleares nBO de manera analítica y variacional para sistemas de pocas partículas como H_2^+ , (Mátyus et al., 2012; Mátyus et al., 2011; Bishop et al., 1979; Aria de Saavedra et al., 1998) HD^+ , (Bubin et al., 2005) y LiH^+ . (Bubin et al., 2006)

En la presente tesis, se propone un método nBO que no requiere de grandes recursos computacionales y es aplicado para el cálculo de densidades electrónicas y nucleares de un sistema modelo compuesto por tres partículas (i.e., dos idénticas y una diferente) que interactúan a través de un potencial Hooke-Coulomb. (Rodríguez et al., 2013) Adicionalmente se prueba que el análisis topológico de Bader tradicional no es aplicable en el régimen nBO en vista de que tanto las densidades electrónicas como las nucleares dependen del punto de referencia desde el cual se calculan y por lo tanto no pueden ser unívocamente definidas. (Rodríguez et al., 2013)

MARCO TEÓRICO

La ecuación de Schrödinger

En el campo de la química y física cuántica, el objetivo final de la mayoría de las metodologías propuestas es resolver la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1)$$

Para un sistema de N partículas, la dinámica del estado cuántico viene descrito completamente por la función de onda $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ donde \mathbf{r}_i se refiere a la posición (coordenadas espaciales y de ser necesario de espín) de la partícula i .

La solución de la ecuación de Schrödinger implica encontrar una función de onda ψ que sea autofunción del operador Hamiltoniano \hat{H} con autovalor correspondiente a la energía E del sistema.

Para un sistema de M protones y N electrones, el operador Hamiltoniano expresado en unidades atómicas ($e = \hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$) es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_p} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2)$$

Aquí, los índices A y B denotan los M protones, mientras que los índices i y j los N electrones del sistema. Los dos primeros términos describen la energía cinética de los electrones y de los protones mientras que los otros tres términos representan el potencial del sistema, es decir, la atracción electrostática entre núcleos y electrones y las repulsiones correspondientes a las interacciones electrón-electrón y núcleo-núcleo.

Aproximación de Born-Oppenheimer

El Hamiltoniano de la expresión (2) se puede simplificar dada la diferencia entre la masa de los protones y los electrones (i.e., $m_p \sim 1800 m_e$). En vista de que los protones son mucho más pesados que los electrones, se puede considerar que los electrones se mueven en un campo de núcleos fijos, por lo que la energía cinética nuclear es cero y la correspondiente energía potencial asociada a la repulsión de los núcleos es simplemente una constante. En consecuencia, el operador de la ecuación (2) se simplifica a un Hamiltoniano electrónico el cual expresado en unidades atómicas es:

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger incluyendo \hat{H}_{elec} es la función de onda electrónica ψ_{elec} asociada a E_{elec} que es la correspondiente energía electrónica.

La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM)

La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM), desarrollada por Bader, se fundamenta en la idea de que las propiedades estructurales de una molécula se pueden deducir a partir de la densidad electrónica, $\rho_{elec}(\mathbf{r})$, la cual se obtiene a partir de ψ_{elec} de acuerdo a:

$$\rho_{elec}(\mathbf{r}) = \int \psi_{elec}^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{\rho}_{elec}(\mathbf{r}) \psi_{elec}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4)$$

En contraste con la función de onda que depende de $4N$ variables (i.e., posición y espín de los N electrones), la densidad electrónica es una función que depende únicamente del vector \mathbf{r} , por lo cual su análisis topológico resulta sencillo de realizar. Considerando que $\rho(\mathbf{r})$ exhibe por un lado máximos locales en regiones en las cuales se encuentran ubicados

los núcleos y por otro lado puntos de ensilladura entre los pares de núcleos que están enlazados, el análisis topológico de $\rho(\mathbf{r})$ permite obtener la estructura de una molécula de forma directa.

Cabe indicar que la conexión entre la topología de la densidad electrónica y la estabilidad estructural de moléculas aisladas han sido bien establecidas. Incluso, se ha observado que la estabilidad de una molécula se correlaciona con los valores de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace. (Bader, 2010)

Régimen No-Born-Oppenheimer

Como ya se comentó previamente, en varios procesos físicos y químicos de interés, los efectos nucleares cuánticos son significativos y deben ser considerados para lograr una descripción adecuada lo cual implica el levantamiento de la aproximación BO. En el régimen nBO o régimen no adiabático, los movimientos electrónicos y nucleares están acoplados, lo que quiere decir que el movimiento nuclear genera un cambio en el estado electrónico y viceversa.

Varios estudios han demostrado que los efectos cuánticos nucleares juegan un rol importante en la determinación del conjunto de caminos de reacción energéticamente permitidos para reacciones bimoleculares y unimoleculares complejas, (Butler, 1998), por lo que resulta importante el desarrollo de métodos que permitan la determinación de estados de transición no adiabáticos en reacciones químicas.

Una primera aproximación al régimen nBO se obtiene al considerar que los núcleos y electrones de un átomo forman partículas únicas (i.e., esferas iónicas) cuya dinámica se describe en base a los principios de la mecánica clásica. Esta metodología se denomina dinámica molecular y se emplea típicamente en la descripción de sistemas que sobrepasan

las centenas de átomos. (Jasper et al., 2006) A pesar de que los métodos basados en la dinámica molecular han sido sumamente importantes para dilucidar el comportamiento de sistemas supramoleculares (Jasper et al., 2006), dichos métodos poseen grandes limitaciones ya que no se pueden aplicar para describir los casos en los que los efectos cuánticos nucleares, como el tunelamiento de átomos de hidrógeno, son significativos.

Una alternativa para describir sistemas moleculares en el régimen nBO ha sido propuesta por Cafiero y Adamowicz (2005) quienes emplean un método variacional basado en el uso de funciones Gaussianas explícitamente correlacionadas (i.e., funciones base) para la construcción de funciones de onda no-adiabáticas, es decir funciones de onda dependientes tanto del movimiento nuclear como del electrónico. A través de esta metodología, sistemas de pocas partículas como H_2^+ , (Cafiero et al., 2005) LiH^+ , (Cafiero et al., 2005) HT^+ , (Bednarz et al., 2005) HD^+ , (Bubin et al., 2005) y HD (Bubin et al., 2009) se han podido estudiar de forma exhaustiva. Es importante mencionar que en vista de que en este método se resuelve la ecuación de Schrödinger para un Hamiltoniano con un potencial completamente Coulómbico, la función de onda debe ser expandida con un número elevado de funciones base. Por ejemplo, para el caso de la molécula HT^+ , el conjunto de funciones base empleado por Adamowicz fue definido desde 1500 hasta 5000 funciones Gaussianas explícitamente correlacionadas. (Bednarz et al., 2005) La necesidad de usar estos enormes conjuntos de funciones base no solo implican un elevado gasto de recursos computacionales si no que por otra parte prácticamente imposibilita que este método pueda ser extendido a moléculas de mayor dimensión. Para solventar las limitaciones del método de Cafiero y Adamowicz, Ludeña et al. (2012) han sugerido en un trabajo reciente el uso de operadores Hamiltonianos modelo o simplificados que den paso a ecuaciones de Schrödinger solucionables de forma exacta. Esta metodología fue aplicada para encontrar funciones de

onda no-adiabáticas para un sistema de tres partículas (i.e., dos partículas idénticas y una diferente) que interactúan a través de un potencial de Hooke-Calogero (i.e., interacción armónica entre partículas diferentes e interacción a través de un potencial cuadrático inverso para las partículas idénticas). A partir de las funciones de onda no-adiabáticas, Ludeña et al. (2012) calcularon también las densidades electrónicas y nucleares variando el punto de referencia y como resultado de esto determinaron que tanto la densidad electrónica como la nuclear no se pueden definir de forma unívoca ya que existen diferencias entre las densidades calculadas para distintos puntos de referencia. Esta observación sugiere que la teoría QTAIM de Bader no es aplicable directamente en el régimen nBO ya que la densidad electrónica y por lo tanto su topología no está completamente definida al depender del punto de referencia que se elija para su cálculo. En la presente tesis se extiende la metodología de Ludeña et al. al considerar un Hamiltoniano que contiene un potencial Hooke-Coulomb para describir la interacción de las partículas en un sistema formado por dos partículas idénticas y una diferente.

MODELO HOOK-COULOMB DE TRES PARTÍCULAS

El modelo analizado en la presente tesis consiste de un sistema de tres partículas que interactúan entre ellas. Se define a las partículas **1** y **2** como partículas idénticas cargadas con carga e y masa $m_1 = m_2 = m$, mientras que la partícula **3** tiene una masa m_3 y carga opuesta a la de las partículas **1** y **2**. La posición de cada partícula se define por un conjunto de vectores $\{\mathbf{q}_i\}_{i=1}^3$ que son escogidos arbitrariamente en el marco de coordenadas de laboratorio. El Hamiltoniano asociado con el modelo es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m} \nabla_{\mathbf{q}_1}^2 - \frac{1}{2m} \nabla_{\mathbf{q}_2}^2 - \frac{1}{2m_3} \nabla_{\mathbf{q}_3}^2 + V(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \quad (5)$$

donde la forma explícita de la energía potencial es:

$$V(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = k(\mathbf{q}_3 - \mathbf{q}_1)^2 + k(\mathbf{q}_3 - \mathbf{q}_2)^2 + \frac{1}{|\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1|} \quad (6)$$

En el término del potencial se puede notar que las partículas idénticas del sistema interactúan a través de un potencial Coulombico, mientras que las partículas diferentes interactúan a través de un potencial Hookeano (i.e., armónico).

Efectuando un cambio a coordenadas traslacionalmente invariantes de Jacobi, a través de la siguiente relación:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{t}_1 \\ \mathbf{t}_2 \\ \mathbf{t}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 1 \\ \frac{m}{M_T} & \frac{m}{M_T} & \frac{m_3}{M_T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{q}_1 \\ \mathbf{q}_2 \\ \mathbf{q}_3 \end{pmatrix} \quad (7)$$

la ecuación de Schrödinger del sistema se reduce a tres ecuaciones separadas para: i) el movimiento relativo de las partículas **1** y **2** (i.e., $H_1(\mathbf{t}_1)$), ii) el movimiento del centro de

masa de las partículas **1** y **2** relativo a la partícula **3** (i.e., $H_2(\mathbf{t}_2)$), y iii) el movimiento del centro de masa de todo el sistema ($H_3(\mathbf{t}_3)$):

$$\begin{aligned} H_1(\mathbf{t}_1) &= -\frac{1}{m}\nabla_{\mathbf{t}_1}^2 + \frac{k}{2}t_1^2 + \frac{1}{t_1} \\ H_2(\mathbf{t}_2) &= -\frac{1}{2\mu}\nabla_{\mathbf{t}_2}^2 + 2kt_2^2 \quad (8) \\ H_3(\mathbf{t}_3) &= -\frac{1}{M_T}\nabla_{\mathbf{t}_3}^2 \end{aligned}$$

Nótese que $\mu = \frac{2mm_3}{2m+m_3}$ es la masa reducida el sistema.

Con la factorización llevada a cabo, la función de onda original $\tilde{\Psi}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$ se desacopla en $\Psi(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3) = \Psi_1(\mathbf{t}_1)\Psi_2(\mathbf{t}_2)\Psi_3(\mathbf{t}_3)$. La solución de $H_1\Psi_1(\mathbf{t}_1) = E_1\Psi_1(\mathbf{t}_1)$ requiere un tratamiento especial al cual se dedica la siguiente sección. Las ecuaciones restantes son problemas bien conocidos en la mecánica cuántica: $H_2\Psi_2(\mathbf{t}_2) = E_2\Psi_2(\mathbf{t}_2)$ corresponde al oscilador armónico cuántico en tres dimensiones, y $H_3\Psi_3(\mathbf{t}_3) = E_3\Psi_3(\mathbf{t}_3)$ representa una onda libre en tres dimensiones. Para la primera de estas dos últimas ecuaciones, la solución es $\Psi_2(\mathbf{t}_2) = \psi_{n_2, l_2}(t_2)Y_{l_2, m_{l_2}}(\theta_2, \varphi_2)$ (donde n_2 , l_2 y m_{l_2} son números cuánticos usuales). Para $l_2 = 0$, esta solución se puede simplificar a $\psi_{n_2, 0}(t_2) = \exp\left(-w_2 \frac{t_2^2}{2}\right)$ donde $w_2 = 2\sqrt{k\mu}$. Una forma explícita de $\Psi_3(t_3)$ no se necesita ya que esta describe el movimiento del centro de masa de todo el sistema, el cual no aparece para el cálculo de las densidades de una partícula.

Funciones de onda analíticas y variacionales para el movimiento relativo de las partículas iguales 1 y 2

La ecuación de Schrödinger para el movimiento relativo de las partículas 1 y 2 que se obtiene de la ecuación (8) es:

$$\left(-\frac{1}{m}\nabla_{\mathbf{t}_1}^2 + \frac{k}{2}t_1^2 + \frac{1}{t_1}\right)\Psi_1(\mathbf{t}_1) = E_1\Psi_1(\mathbf{t}_1) \quad (9)$$

la misma que se reescribe en una forma más conveniente:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{t}_1}^2 + \frac{w_1^2}{2}t_1^2 + \frac{m}{2t_1}\right)\Psi_1(\mathbf{t}_1) = E'_1\Psi_1(\mathbf{t}_1) \quad (10)$$

donde $w_1 = \sqrt{\frac{km}{2}}$ y $E'_1 = \frac{m}{2}E_1$

Una separación adicional de la ecuación (10) en términos de las partes angular y radial se logra escribiendo $\Psi_1(\mathbf{t}_1)$ como:

$$\Psi_1(\mathbf{t}_1) = \frac{1}{t_1}\mu_1(t_1)Y_{l_1, m_{l_1}}(\theta_1, \varphi_1) \quad (11)$$

Tras insertar la última expresión en la ecuación (10), se obtiene una ecuación diferencial para $\mu_1(t_1)$:

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dt_1^2} + \frac{l_1(l_1+1)}{2t_1^2} + \frac{m}{2t_1} + \frac{w_1^2}{2}t_1^2\right)\mu_1(t_1) = E'_1\mu_1(t_1) \quad (12)$$

Encontrar una solución para esta ecuación no es trivial, principalmente por la complejidad que surge por la presencia del término repulsivo $\frac{1}{t_1}$ en el operador Hamiltoniano. De hecho, Santos (1968) y Taut (1993) mostraron que existen soluciones analíticas solamente para algunos valores del parámetro w_1 , los cuales dan paso al conjunto $\{w_1([m]; n_1, l_1)\}$. Las condiciones de borde que debe satisfacer la ecuación (12) se obtienen tras examinar su comportamiento asintótico. Así, por ejemplo, para valores grandes de t_1 , la ecuación (12) describe a un oscilador armónico cuya solución del estado basal tiene la forma $\mu_1(t_1) = \exp\left(-\frac{w_1([m]; n_1, l_1)}{2}t_1^2\right)$. Claramente, cuando t_1 tiende a infinito, $\mu_1(t_1)$ tiende a cero. De igual manera, cuando t_1 tiende a cero, la solución de la ecuación (12) adopta la forma $\mu_1(t_1) = t_1^{l_1+1}$ y $\mu_1(t_1) = t_1^{-l_1}$ para $l_1 \geq 0$. La primera solución mostrada satisface

la condición de borde $\mu_1(t_1) \rightarrow 0$ cuando $t_1 \rightarrow 0$. La segunda solución, $\mu_1(t_1) = t_1^{-l_1}$, sin embargo, es descartada ya que no cumple con los requerimientos físicos. Tomando en cuenta el análisis asintótico, la solución de la ecuación (12) tiene la siguiente forma:

$$\mu_1(t_1) \equiv \mu_{n_1, l_1}(t_1) = \exp\left(-\frac{w_1([m]; n_1, l_1)}{2} t_1^2\right) P_{n_1, l_1}(t_1) \quad (13)$$

donde $P_{n_1, l_1}(t_1)$ es un polinomio en t_1 definido como:

$$P_{n_1, l_1}(t_1) = t_1^{l_1+1} \sum_{i=0}^{n_1} a_i t_1^i \quad (14)$$

La inclusión de polinomios finitos $P_{n_1, l_1}(t_1)$ para $n_1 = 1, 2, \dots$ en la solución de la ecuación (12) es una condición suficiente para garantizar la normalizabilidad de la función $\mu_1(t_1)$. (Ludeña et al., 2005)

Como se indicó anteriormente, los valores de w_1 para los que existen soluciones analíticas de la ecuación (11) forman el conjunto $\{w_1([m]; n_1, l_1)\}$ que depende paramétricamente de m . Nótese que existe una dependencia explícita de la constante de acoplamiento k ; sin embargo, los valores de m y k están acoplados para un valor definido de w_1 . Entonces, la cuantización de las soluciones $\mu_{n_1, l_1}(t_1)$ da, para un valor fijado de m , diferentes valores de w_1 , los que a su vez determinan diferentes valores de la constante de acoplamiento k . Así, la situación usual es que para un w_1 dado, determinado a partir de la relación $w_1 = \sqrt{\frac{km}{2}}$, no hay un valor que coincide dentro del conjunto $\{w_1([m]; n_1, l_1)\}$.

Además, dado m , para cada valor de n_1 se puede encontrar por lo menos un valor de $w_1([m]; n_1, l_1)$ (lo opuesto es en general no verdadero). De esta manera, para valores $w_1([m]; n_1, l_1)$ pertenecientes al conjunto, la energía viene dada por:

$$E'_1 = w_1([m]; n_1, l_1) \left(n_1 + l_1 + \frac{3}{2}\right) \quad (15)$$

y la correspondiente función de onda es:

$$\Psi_{n_1, l_1}(t_1) = N \exp\left(-\frac{w_1([m]; n_1, l_1)}{2} t_1^2\right) \sum_{i=0}^{n_1} a_i t_1^{l_1+i} \quad (16)$$

El hecho de que solo algunos valores de $w_1([m]; n_1, l_1)$ brindan soluciones analíticas es una limitación severa en el uso de este tipo de soluciones en el tratamiento del modelo de tres partículas Hooke-Coulomb donde, con el fin de evaluar el efecto que tiene el variar la masa sobre la estructura molecular, las densidades tienen que ser calculadas para valores de m y k que dan paso a valores de w_1 que no están contenidos dentro del conjunto $\{w_1([m]; n_1, l_1)\}$.

Por esta razón, las soluciones analíticas se deben complementar con funciones de onda calculadas de forma variacional designadas para representar $\Psi_{n_1, l_1}(\mathbf{t}_1)$ en valores de m y k fuera del conjunto $\{w_1([m]; n_1, l_1)\}$ asociado a las soluciones analíticas. La función de onda radial $\mu_{n_1, l_1}(t_1)$ es aproximada por la siguiente expansión:

$$\mu_{n_1, l_1}^{var}(t_1) = \sum_{i=0}^{n_1^{var}} \mathbf{a}_i^{var} \chi_{i, l_1}(t_1) \quad (17)$$

donde las funciones base son:

$$\chi_{i, l_1}(t_1) = t_1^{l_1+i+1} \exp\left(-\frac{w_1^{var}}{2} t_1^2\right) \quad (18)$$

Los coeficientes variacionales de la ecuación (17) son obtenidos a través de la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano cuyos elementos (tomando $l_1 = 0$) vienen dados por:

$$H_{ij} = \langle \chi_{i,0}(t_1) | -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt_1^2} + \frac{m_1}{2t_1} + \frac{w_1^2}{2} t_1^2 | \chi_{j,0}(t_1) \rangle \quad (19)$$

La función de onda variacional resultante es:

$$\Psi_{n_1, l_1}^{var}(r) = N \exp\left(-\frac{w_1'}{2} t_1^2\right) \sum_{i=0}^{n_1^{var}} a_i^{var} t_1^{l_1+i} \quad (20)$$

Existen varias diferencias entre las ecuaciones (16) y (20). En la primera, los valores $w_1([m]; n_1, l_1)$ son aquellos permitidos por el tratamiento analítico de la ecuación (12). De manera similar, los coeficientes $\{a_i\}$ en la ecuación (16) son obtenidos a través de la recursión que se genera en este análisis. (Taut, 1993) En la ecuación (20), los valores w_1' son valores arbitrarios calculados a partir de la relación $w_1 = \sqrt{\frac{km}{2}}$ tras emplear valores de m y k que no esten acoplados. Es importante indicar que para el tratamiento variacional, se debe escoger una longitud única n_1^{var} para todas las funciones de onda generadas por la ecuación (20). El número de términos del polinomio es determinado como la expansión de longitud mínima tras adecuar las energías variacionales con las exactas. Los cálculos entonces son llevados a cabo tomando para $\{w_1'\}$ los valores analíticos conocidos $w_1([m]; n_1, l_1)$. Una vez determinado n_1^{var} de esta manera, para cualquier w_1' arbitrario, los coeficientes variacionales $\{a_i^{var}\}$ son obtenidos tras diagonalizar la matriz Hamiltoniana de la ecuación (19). Para aquellos casos que son descritos por un valor w_1' que se encuentran fuera del conjunto $\{w_1([m]; n_1, l_1)\}$ de valores analíticos, se usa la función de onda variacional de la ecuación (20) para los cálculos de las densidades electrónicas y nucleares.

FUNCIÓN DENSIDAD

La densidad de una partícula para las partículas iguales **1** y **2** se calcula mediante la expresión:

$$\rho_{12}(\mathbf{r}; [\mathbf{c}]) = \int d^3 \mathbf{t}_1 \int d^3 \mathbf{t}_2 \Psi_{int}^*(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2) \hat{\rho}_{12}(\mathbf{r}; [\mathbf{c}]) \Psi_{int}(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2) \quad (21)$$

donde $\Psi_{int} = \Psi_1(\mathbf{t}_1)\Psi_2(\mathbf{t}_2)$ y el operador de la densidad de una partícula correspondiente es:

$$\hat{\rho}_{12}(\mathbf{r}; [\mathbf{c}]) = \sum_{i=1}^2 \delta(\mathbf{a}_i[\mathbf{c}] - \mathbf{r}) \quad (22)$$

Los vectores $\mathbf{a}_i[\mathbf{c}]$ denotan la posición de la partícula **i** (i.e., **i = 1, 2, 3**) desde el punto de vista de un punto de referencia dado \mathbf{c} :

$$\mathbf{a}_i[\mathbf{c}] = \mathbf{q}_i - \mathbf{c} \quad (23)$$

donde la posición \mathbf{c} del punto de referencia viene, en general, dado por la combinación lineal de los vectores \mathbf{q}_i :

$$\mathbf{c} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i[\mathbf{c}] \mathbf{q}_i \quad (24)$$

Para satisfacer la condición de normalización se debe imponer:

$$\sum_{i=1}^3 \alpha_i[\mathbf{c}] = 1 \quad (25)$$

De igual manera, la densidad la partícula **3** viene dada por:

$$\rho_3(\mathbf{r}; [\mathbf{c}]) = \int d^3 \mathbf{t}_1 \int d^3 \mathbf{t}_2 \Psi_{int}^*(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2) \hat{\rho}_3(\mathbf{r}; [\mathbf{c}]) \Psi_{int}(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2) \quad (26)$$

donde el operador de densidad de la ecuación (26) es:

$$\hat{\rho}_3(\mathbf{r}; [\mathbf{c}]) = \delta(\mathbf{a}_3[\mathbf{c}] - \mathbf{r}) \quad (27)$$

En ambos casos, la función de onda del centro de masa no aparece en la integral. En la tabla 1 se listan los coeficientes $\alpha_i[\mathbf{c}]$ pertenecientes a cada uno de los puntos de referencia considerados en la presente tesis: el centro de masas del sistema total (i.e., $[\mathbf{cm}]$), el centro geométrico de las partículas **1** y **2** (i.e., $gc12$), la posición de la partícula distinta **3** (i.e., $[\mathbf{p3}]$), y el centro de masa de las partículas **1** y **3** (i.e., $[\mathbf{cm13}]$).

Para $l_1 = 0$ y $l_2 = 0$, las funciones $\Psi_1(\mathbf{t}_1)$ y $\Psi_2(\mathbf{t}_2)$ se reemplazan en $\Psi_{n_1,0}(t_1)$ y $\Psi_{n_2,0}(t_2)$, respectivamente, o en el caso $\Psi_1(\mathbf{t}_1)$ en $\Psi_{n_1,l_1}^{var}(t_1)$ para la aproximación variacional. Así, acorde a la ecuaciones (16) y (20), se puede escribir las siguientes expresiones para el estado basal ($l_1 = 0, l_2 = 0$) tanto para las funciones de onda analíticas y variacionales:

$$\rho_{12}(\mathbf{r}; [\mathbf{c}]) = \mathcal{N} \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n b_i b_j \int d^3 \mathbf{t}_1 \int d^3 \mathbf{t}_2 t_1^{i+j} e^{-w_1 t_1^2} e^{-w_2 t_2^2} \rho_{12}(\mathbf{r}; [\mathbf{c}]) \quad (28)$$

$$\rho_3(\mathbf{r}; [\mathbf{c}]) = \mathcal{N} \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n b_i b_j \int d^3 \mathbf{t}_1 \int d^3 \mathbf{t}_2 t_1^{i+j} e^{-w_1 t_1^2} e^{-w_2 t_2^2} \rho_3(\mathbf{r}; [\mathbf{c}]) \quad (29)$$

donde $b_i = a_i$, $w_1 = w_1([m]; n_1, 0)$, y $n = n_1$ para el caso analítico y $b_i = a_i^{var}$, $w_1 = w_1^{var}$, y $n = n_1^{var}$ para el caso variacional.

Las condiciones de normalización para las densidades son:

$$\int d^3 r \rho_{12}(\mathbf{r}; [\mathbf{c}]) = 2 \quad (30)$$

y

$$\int d^3 r \rho_3(\mathbf{r}; [\mathbf{c}]) = 1 \quad (31)$$

Mediante el uso de las ecuaciones (23) y (27) y empleando los coeficientes $\alpha_i[\mathbf{c}]$ de la tabla 1, el correspondiente operador de densidad es definido para cada caso. Tras integrar las expresiones dadas en las ecuaciones (28) y (29), se obtiene las densidades de una partícula ρ_{12} y ρ_3 . Las expresiones explícitas para las densidades se presentan en la tabla 2.

Aplicación al sistema H^-

Cuando $m = m_e = 1$ y $m_3 = m_p = 1836.15266$ (a.u.) el sistema corresponde al ion hidruro H^- y en este caso en particular ρ_{12} es la densidad electrónica, mientras que ρ_3 es la densidad nuclear.

Para poder comparar los resultados obtenidos con los reportados por Ludeña et Al., se fijó el mismo valor para la constante de acoplamiento, es decir $k = 2$. Con esta selección, $w_1 = \sqrt{\frac{km}{2}} = 1$. Al no existir solución analítica para $w_1 = 1$, es necesario recurrir a las soluciones variacionales. La longitud mínima de la expansión $n_1^{var} = 25$ se obtuvo tras reproducir las energías desde $n_1 = 1$ hasta $n_1 = 13$ con las funciones de onda variacionales con un error $|E_1 - E_{1var}| \leq 10^{-10}$ hartree. La figura 1 muestra un gráfico de la energías variacionales como función de $1/w_1$, donde además se denota los valores de energías obtenidas analíticamente (cruces) que recaen sobre la línea variacional.

La figura 2 muestra las representaciones a lo largo del eje z de la densidad de un electrón $\rho_{12}(z, [\mathbf{c}])$ correspondiente a los cuatro puntos de referencia descritos anteriormente. Las densidades de un electrón para $[\mathbf{cm}]$, $[\mathbf{cm13}]$, y $[\mathbf{p3}]$ tienen formas unimodales, y bimodal para $[\mathbf{gc12}]$. Sin embargo, esta forma bimodal no va hacia el cero en $z = 0$, a diferencia de la encontrada en la referencia 51.

En la figura 3, se muestra la representación gráfica de la densidad nuclear para el sistema H^- . Solo tres puntos de referencia se muestran en esta figura, ya que la densidad nuclear vista desde la posición $[\mathbf{p3}]$ es simplemente la función delta de Dirac. Las densidades nucleares para los puntos de referencia $[\mathbf{cm}]$ y $[\mathbf{cm13}]$ son funciones muy localizadas y con cúspides muy pronunciadas y casi coinciden entre ellas porque los puntos de referencia

quedan muy cerca el uno del otro. Por otro lado, la densidad nuclear vista desde el punto de referencia [gc12] da lugar a una forma unimodal mucho más extensa.

Aplicación al sistema H_2^+

Se consideró también el caso donde $m = m_p = 1836.15266$ y $m_3 = m_e = 1$ (a.u.) correspondiente al ion molecular H_2^+ . Para este sistema, la densidad de una partícula para las partículas idénticas es la densidad nuclear, mientras que la densidad de una partícula para la tercera partícula es la del electrón. Al igual que para el sistema H^- , el valor de la longitud de la expansión variacional fue optimizada, resultando ser $n_1^{var} = 37$. La longitud de esta expansión permitió determinar las funciones de onda variacionales, las cuales fueron usadas para obtener los coeficientes $\{a_i^{var}\}$ y las correspondientes densidades variacionales para este sistema.

La figura 4 muestra una representación gráfica de las densidades nucleares de este sistema medidas desde cuatro puntos de referencia distintos, como función de z . Las densidades para los puntos de referencia [gc12] y [cm] tienen formas bimodales con picos relativamente altos. Para el punto de referencia [p3], la densidad nuclear tiene una forma unimodal mucho más ancha. La densidad observada para el punto de referencia [cm13] tiene una forma más complicada, con un pico muy alto cerca del cero, para el protón 1, y una forma bimodal con dos picos más pequeños para el protón 2.

En la figura 5 se muestra la representación gráfica de la densidad electrónica de este sistema medida desde tres puntos de referencia distintos, tras excluir a la función delta de Dirac resultante para el punto de referencia [p3]. Todas estas densidades tienen la misma forma unimodal ancha, y para los puntos de referencia [cm] y [gc12] las mismas se sobrepone. Para [gc12], la densidad electrónica es un poco menos ancha.

Aplicación al sistema Ps^-

Cuando $m = m_e = 1$ y $m_3 = m_e = 1$ (a.u.) el sistema corresponde al ion positronio Ps^- .

En este caso ρ_{12} es la densidad electrónica y ρ_3 , la densidad positrónica.

En la figura 6 se muestra la representación gráfica de las densidades de un electrón $\rho_{12}(z, [\mathbf{c}])$ del sistema Ps^- correspondientes a los puntos de referencia **[cm]**, **[gc12]**, **[cm13]**, y **[p3]**. Se observa que la densidad de un electrón tiene un carácter unimodal para **[cm]**, **[cm13]**, y **[p3]**, y bimodal para **[gc12]**. El comportamiento unimodal de la densidad de un electrón para el sistema considerado no coincide con el sistema Ps^- descrito por Mátyus et al. (2011) cuando se incluyen interacciones puramente Coulombicas, donde se evidencia un carácter bimodal. Esta diferencia se discute en la siguiente sección, donde se va a considerar los cambios estructurales generados por la variación de la masa.

Efecto de la proporción de masa m/m_3 en las densidades asociadas a las partículas idénticas

El Hamiltoniano para el sistema Hooke-Coulomb de tres partículas depende paramétricamente de la proporción de masa, $\sigma = m/m_3$. Esta dependencia se evidencia considerando que para $\sigma = m_p/m_e$ la función de onda describe el sistema H_2^+ , y para $\sigma = m_e/m_p$ el sistema H^- .

Esta propiedad del Hamiltoniano y de la función de onda se ve evidenciada en la densidad. Así, en el límite superior $\rho_{12}(z, [\mathbf{cm}])$ es la densidad nuclear, mientras que en el límite inferior es la densidad electrónica. Por lo tanto se puede aseverar que existe una transición topológica en la densidad que va desde una estructura bimodal en el límite superior a una estructura unimodal en el inferior. Este fenómeno se relaciona al hecho que

$\rho_{12}(z, [\mathbf{cm}])$ intercambia roles y pasa de describir la densidad de dos electrones alrededor del núcleo (H^-) a la de dos protones y un electrón (H_2^+). Se puede notar que con la variación de σ , la posición del centro de masas se transfiere desde un punto cercano a $[\mathbf{c}] = [\mathbf{gc12}]$ en el límite superior a otro cercano a $[\mathbf{c}] = [\mathbf{p3}]$ en el inferior. Estos puntos no son iguales a $[\mathbf{c}] = [\mathbf{gc12}]$ y $[\mathbf{c}] = [\mathbf{p3}]$, respectivamente, dado el hecho que la coordenada del centro de masas depende de la posición de las partículas.

Debido a que las densidades para H^- y H_2^+ tienen diferentes topologías, se puede proponer la existencia de un valor particular de σ en el que ocurre una transición entre las dos diferentes topologías. Para el caso del Hamiltoniano Hooke-Calogero, Müller-Herold (2006) calculó $\rho_{12}(z, [\mathbf{cm}])$ para valores de σ que van desde $\sigma = m_e/m_p$ a $\sigma = m_p/m_e$ y determinaron el punto de transición examinando el comportamiento de la segunda derivada de la densidad con respecto a z , esto es:

$$d^2\rho_{12}(z, [\mathbf{cm}])/dz^2|_{z=0} = 0 \quad (32)$$

En la figura 7 se presenta la curva correspondiente a los pares ordenados (m, m_3) que satisfacen la ecuación (32) en el presente modelo Hooke-Coulomb de tres partículas para las densidades vistas desde un punto de referencia localizado en el centro de masas. La curva fue generada por la interpolación entre los puntos calculados para las expresiones analíticas de la densidad. Se observa que el valor de $m = 13.54586$ es el límite asintótico cuando $m_3 \rightarrow \infty$. Este valor difiere del obtenido para el sistema de tres partículas Hooke-Calogero donde en el límite asintótico $m = \frac{15}{4} = 3.75$. (Ludeña et al., 2012)

El punto de inflexión de la curva delimita dos regiones en el plano (m, m_3) . A la izquierda de la curva se tiene una región donde $\rho_{12}(z, [\mathbf{cm}])$ tiene un comportamiento unimodal. Por ejemplo, un punto en esta región corresponde a $m = m_e = 1$ y $m_3 = m_p$, a

saber, este tiene la estructura e^- , e^- , p^+ del ion hidruro H^- . A la derecha, los puntos en el plano corresponden a estructuras bimodales.

Se ha destacado en la figura 7 dos puntos en los que la transición ocurre. El primero, rotulado por el valor $\sigma = 0.00717$, corresponde a la transición donde una densidad unimodal en la que $m_3 = m_p = 1836.15266$ se convierte en bimodal. La estructura en el punto de inflexión es e^- ($m = 13.1648$), e^- ($m = 13.1648$), p^+ . El segundo punto se muestra en el inserto de la figura 7 donde la escala de m_3 ha sido magnificada. En este punto, denotado por $\sigma = 2.1657$, de nuevo una estructura unimodal se transforma en una bimodal, en la estructura e^- , e^- , p^+ ($m_3 = 0.4617$). Para entender de una mejor manera como la transición emerge se considera el punto $m_3 = m = 1$ en el inserto. Este punto describe la densidad unimodal del ion positronio Ps^- con la estructura e^- , e^- , e^+ (o equivalentemente, e^- , e^- , p^+ ($m_3 = 1$)). La transición a la densidad bimodal ocurre cuando la masa del positrón es menor que 1. La presencia de una masa positrónica más liviana tiene el efecto de mover el centro de masa más cerca al centro geométrico entre los dos electrones. Recordando que tal como se muestra en la **figura 6**, la densidad de un electrón del ion positronio Ps^- es bimodal cuando el punto de referencia se encuentra en el centro geométrico de las dos partículas idénticas. Para sistemas Coulombicos, en contraste con el presente modelo Hooke-Coulomb, la transición ocurre para un valor de m_3 mayor a 1.

En la figura 8 se examina el proceso en el que una densidad unimodal correspondiente a la estructura e^- , e^- , e^+ del ion positronio Ps^- se convierte progresivamente a una forma bimodal como resultado de incrementar la masa m de los electrones manteniendo la masa m_3 del positrón fija al valor $m_3 = 1$. Se puede ver en esta figura que el estado de transición ocurre aproximadamente a $\sigma = 1.5$. Este valor concuerda con el estimado del inserto de la figura 7, el cual muestra que la línea $m_3 = 1$ corta la curva

a $m = 1.4770$. A pesar de los estados de transición muestran un comportamiento similar a los sistemas Coulombicos de tres partículas estudiados por Mátyus et al. (2011), los puntos de transición respectivos son diferentes.

Para poder dar una imagen más concisa de la transición topológica de la densidad $\rho_{12}(z, [\mathbf{cm}])$, vista desde el centro de masas de todo el sistema, se presentan en la figura 9 gráficos de estas densidades en diferentes etapas del proceso de transición. Para mayor claridad, solo tres valores de $\sigma = m/m_3$ son considerados: el valor inicial de, $\sigma = m_e/m_p$ corresponde al sistema $[H^- \equiv e^-e^-p^+]$; un valor intermedio, $\sigma = 1.2$ y un final, $\sigma = 1$, correspondiente al sistema $p^-p^-p^+$. La densidad de un electrón para el ion hidruro es unimodal, Sin embargo, tanto para $\sigma = 1.2$ y $\sigma = 1$ las densidades son bimodales. Por lo tanto, se ve claramente que existe una transición topológica de las densidades de unimodal a bimodal cuando el punto de referencia que se toma es el centro de masas.

Por otro lado, cuando se considera la densidad $\rho_{12}(z, [\mathbf{gc12}])$, vista desde el centro geométrico entre las partículas idénticas, se puede observar que mantiene una forma bimodal para todos los valores de σ . En la figura 10 se presenta gráficos de estas densidades, respectivamente, donde se consideraron los mismos valores de σ usados en el caso anterior.

El hecho de que la ocurrencia de la transición topológica dependa en la elección del punto de referencia claramente ilustra el hecho que la estructura geométrica no puede ser asignada unívocamente a este sistema de tres partículas solo en base a la topología de la densidad de un electrón.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se extendió el análisis llevado a cabo previamente por Ludeña et al. (2012) para el modelo Hooke-Calogero de un sistema de tres partículas a un modelo más realista Hooke-Coulomb en el cual se incluye la repulsión electrostática adecuada que existe entre las dos partículas idénticas del sistema. En contraste con el primer modelo, para el que se obtienen soluciones analíticas para todos los valores de masa de constantes de acoplamiento, en el presente caso se complementaron las soluciones analíticas con funciones de onda variacionales. Sin embargo, con el objetivo de facilitar el tratamiento del sistema, se construyeron funciones de onda variacionales de tal manera que reflejen lo mejor posible las soluciones analíticas. Esto conllevó a la posibilidad de obtener expresiones para las densidades asociadas a cada tipo de partícula del sistema. Usando estas expresiones se examinó, tanto para los casos analíticos y variacional, el efecto que tiene la selección de un punto de referencia dado sobre las densidades electrónica y nuclear. Se ha confirmado, al igual que en el modelo Hooke-Calogero, que para el modelo Hooke-Coulomb, la topología de las densidades depende de la elección de puntos de referencia para su cálculo. Así, por ejemplo, la densidad de un electrón $\rho_{12}(z, [\mathbf{c}])$ descrita en la figura 2 para el sistema H^- es unimodal cuando los puntos de referencia son **[cm]**, **[cm13]**, y **[p3]**, pero es bimodal para **[gc12]**. De igual manera, como se puede ver en la figura 4, la densidad de un núcleo es bimodal para los puntos de referencia **[gc12]** y **[cm]**, unimodal para el punto de referencia **[p3]** y trimodal para el punto de referencia **[cm13]**.

Se ha argumentado que la estructura molecular está implícita en el Hamiltoniano de un sistema de tres partículas en el sentido de que el mismo Hamiltoniano puede describir tanto el H^- y el H_2^+ si se intercambian simplemente las masas y las cargas.

En este sentido, Müller-Herold (2006) indica que la transición topológica (que va desde una densidad unimodal para H^- a una bimodal para H_2^+) puede tomarse como evidencia para la subyacente estructura molecular. Sin embargo, como se ha demostrado en la presente tesis, cuando la densidad de una partícula es vista desde el centro geométrico entre las partículas **1** y **2** la densidad se mantiene bimodal a lo largo de todas las variaciones de masas. Así, se puede concluir que debido a que en el caso nBO no existe una definición única de la densidad de una partícula, no es posible derivar una estructura molecular única, en la forma que es hecho para la aproximación BO, a partir de la topología de la densidad de una partícula.

REFERENCIAS

- Butler, L. J. (1998). *Chemical reaction dynamics beyond the born–oppenheimer approximation*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 49, 125–171.
- Jasper, A. W., Nangia, S., Zhu, C., & Truhlar, D. G. (2006). *Non-Born–Oppenheimer molecular dynamics*. *Acc. Chem.* 39, 101–108.
- Pisana, S., Lazzeri, M., Casiraghi, C., Novoselov, K. S., Geim, A. K., Ferrari, A. C., & Mauri, F. (2007). *Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer in graphene*. *Nat. Mat.* 6, 198–201.
- Che, L., Ren, Z., Wang, X., Dong, W., Dai, D., Wang, X., Zhang, D. H., Yang, X., Sheng, L., Li, G., Werner, H. J., Lique, F., & Alexander, M. H. (2007). *Breakdown of the Born–Oppenheimer approximation in the $F + oD_2 \rightarrow DF + D D$ reaction*. *Science* 317, 1061–1064.
- Bushmaker, A. W., Deshpande, V. V., Hsieh, S., Bockrath, M. W., & Cronin, S. B. (2009). *Direct observation of Born–Oppenheimer approximation breakdown in carbon nanotubes*. *Nano Lett.* 9, 607–611.
- Mahapatra, S. (2009). *Excited electronic states and nonadiabatic effects in contemporary chemical dynamics*. *Acc. Chem. Res.* 42, 1004–1015.
- Falge, M., Engel, V., & Gräfe, S. (2011). *Time-resolved photoelectron spectroscopy of coupled electron-nuclear motion*. *J. Chem. Phys.* 134, 184307.
- Zhou, X., Ranitovic, P., Hogle, C. W., Kapteyn, J. H. D., Murnane, M. M. (2012). *Probing and controlling non-Born–Oppenheimer dynamics in highly excited molecular ions*. *Nat. Phys.* 8, 232–237.
- Sutcliffe, B. T. (2000). *The decoupling of electronic and nuclear motions in the isolated molecule Schrödinger Hamiltonian*. *Adv. Chem. Phys.* 114, 1–121.
- Heidenreich, A., Last, I., Even, U., & Jortner, J. (2001). *Nuclear dynamics in quantum clusters*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 2325–2330.
- Harris, F. E. (2005). *The decoupling of electronic and nuclear motions in the isolated molecule Schrödinger Hamiltonian*. *Adv. Quantum Chem.* 50, 61–75.
- Stanke, M., Kedziera, D., Molski, M., Bubin, S., Barysz, M., & Adamowicz, L. (2006). *Convergence of experiment and theory on the pure vibrational spectrum of HeH^+* . *Phys. Rev. Lett.* 96, 233002.

- Viswanathan, B., Barden, C. J., & Boyd, R. (2007). *J. A non-Born–Oppenheimer self-consistent field method*. *J. Math. Chem.* 42, 353–365.
- Tapia, O. (2006). *Can chemistry be derived from quantum mechanics? Chemical dynamics and structure*. *J. Math. Chem.* 39, 637–669.
- Nakai, H. (2007). *Nuclear orbital plus molecular orbital theory: simultaneous determination of nuclear and electronic wave functions without Born–Oppenheimer approximation*. *Int. J. Quantum Chem.* 107, 2849–2869.
- Arteca, G. A. & Tapia, O. (2007). *Generalized electronic diabatic approach to structural similarity and the Hammond postulate*. *Int. J. Quantum Chem.* 107, 382–395.
- Miller, J. (2008). *Nuclear and electronic motion in molecules can be computed separately*. *Phys. Today* 61, 15.
- Cederbaum, L. S. (2008). *Born–Oppenheimer approximation and beyond for time-dependent electronic processes*. *J. Chem. Phys.* 128, 124101.
- Imamura, Y., Tsukamoto, Y., Kiryu, H., & Nakai, H. (2009). *Extension of density functional theory to nuclear orbital plus molecular orbital theory: self-consistent field calculations with the Colle-Salvetti electron-nucleus correlation functional*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 82, 1133–1139.
- Takatsuka, K. (2009). *Toward non-Born–Oppenheimer quantum chemistry*. *Int. J. Quantum Chem.* 109, 2131–2142.
- González, S. A., & Reyes, A. (2010). *Nuclear quantum effects on the He_2H^+ complex with the nuclear molecular orbital approach*. *Int. J. Quantum Chem.* 110, 689–696.
- Mátyus, E., & Reiher, M. (2012). *Molecular structure calculations: a unified quantum mechanical description of electrons and nuclei using explicitly correlated Gaussian functions and the global vector representation*. *J. Chem. Phys.* 137, 024104.
- Swalina, C., Pak, M. V., & Hammes-Schiffer, S. (2012). *Analysis of electron-positron wavefunctions in the nuclear-electronic orbital framework*. *J. Chem. Phys.* 136, 164105.
- Sirjoosingh, A., Pak, M. V., & Hammes-Schiffer, S. (2012). *Multicomponent density functional theory study of the interplay between electron-electron and electron-proton correlation*. *J. Chem. Phys.* 136, 174114.
- Bader, R. F. W., Hernández-Trujillo, J., & Cortés-Guzmán, F. (2007). *Chemical bonding: from Lewis to atoms in molecules*. *J. Comput. Chem.* 28, 4–14.
- Woolley, R. G. (1978). *Must a molecule have a shape?* *J. Am. Chem. Soc.* 100, 1073–1078.

- Wooley, R. G. (1998). *Is there a quantum definition of a molecule?* J. Math. Chem. 23, 3–12.
- Cassam-Chenai, P. (1998). *A mathematical definition of molecular structure – open problem.* J. Math. Chem. 23, 61–63.
- Sutcliffe, B. T., & Wooley, R. G. (2005). *Molecular structure calculations without clamping the nuclei.* Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 3664–3676.
- Mátyus, E., Hutter, J., Müller-Herold, U., & Reiher, M. (2011). *On the emergence of molecular structure.* Phys. Rev. A 83, 052512.
- Mátyus, E., Hutter, J., Müller-Herold, U., & Reiher, M. (2011). *Extracting elements of molecular structure from the all-particle wave function.* J. Chem. Phys. 135, 204302.
- Cafiero, M., & Adamowicz, L. (2004). *Molecular structure in non-Born–Oppenheimer quantum mechanics.* Chem. Phys. Lett. 387, 136–141.
- Sutcliffe, B. T., & Woolley, R. G. (2005). *Comment on ‘Molecular structure in non-Born–Oppenheimer quantum mechanics’.* Chem. Phys. Lett. 408, 445–447.
- Bader, R. F. W. (1990) *Atoms in Molecules: A Quantum Theory.* Oxford, UK: Oxford University Press.
- Bader, R. F. W. (2010). *Definition of molecular structure: by choice or by appeal to observation?* J Phys. Chem. 114, 7431–7444.
- Bader, R. F. W. (2010). *The density in density functional theory.* J. Mol. Struct. THEOCHEM 943, 2–18.
- Bader, R. F. W., Nguyen-Dang, T. T., & Tal, Y. (1981). *A topological theory of molecular structure.* Rep. Progr. Phys. 44, 893–948.
- Nasertayoob, P., Goli, M., & Shahbazian, S. (2011). *Toward a regional quantum description of the positronic systems: Primary considerations.* Int. J. Quantum Chem. 111, 1970–1981.
- Goli, M., & Shahbazian, S. (2011). *The quantum theory of atoms in positronic molecules: a case study on diatomic species.* Int. J. Quantum Chem. 111, 1982–1998.
- Goli, M., & Shahbazian, S. (2011). *Atoms in molecules: beyond Born–Oppenheimer paradigm.* Theor. Chem. Acc. 129, 235–245.
- Zadeh, F. H., & Shahbazian, S. (2011). *The quantum theory of atoms in positronic molecules: the subsystem variational procedure.* Int. J. Quantum Chem. 111, 1999–2013.

- Shahbazian, S. & Goli, M. (2012). *The two-component quantum theory of atoms in molecules (TC-QTAIM) foundations*. *Theor. Chem. Acc.* 131, 1208–1227.
- Bishop, D. M., & Cheung, L. M. (1979). *Natural orbital analysis of nonadiabatic H_2^+ wave functions*. *Int. J. Quantum Chem.* 15, 517–532.
- Arias de Saavedra, F., Buendía, E., Gálvez, F. J., & Sarsa, A. (1998). *Precise variational calculation of some S -states of Coulomb three-body systems with two identical particles*. *Eur. Phys. J. D* 2, 181–190.
- Bubin, S., & Adamowicz, L. (2005). *Nucleus-nucleus correlation function in non-Born–Oppenheimer molecular calculations: vibrationally excited states of HD^+* . *Chem. Phys. Lett.* 403, 185–191.
- Bednarz, E., Bubin, S., & Adamowicz, L. (2005). *Non-Born–Oppenheimer variational calculations of HT^+ bound states with zero angular momentum*. *J. Chem. Phys.* 122, 164302.
- Cafiero, M., & Adamowicz, L. (2005). *Non-Born–Oppenheimer molecular structure and one-particle densities for H_2^+* . *J. Chem. Phys.* 122, 184305.
- Bubin, S., & Adamowicz, L. (2006). *J. Chem. Phys.* 125, 064309.
- Cafiero, M., & Adamowicz, L. (2007). *Non-Born–Oppenheimer variational calculation of the ground-state vibrational spectrum of LiH^+* . *Int. J. Quantum Chem.* 107, 3 2679–2686.
- Bubin, S., Leonarski, F., Stanke, M., & Adamowicz, L. (2009). *Charge asymmetry in pure vibrational states of the HD molecule*. *J. Chem. Phys.* 130, 124120.
- Ludeña, E. V., Echevarría, L., López, X., & Ugalde, J. M. (2012). *Non-Born–Oppenheimer electronic and nuclear densities for a Hooke–Calogero three-particle model: Non-uniqueness of density-derived molecular structure*. *J. Chem. Phys.* 136, 084103.
- Becerra, M., Posligua, V., & Ludeña, E. V. (2013). *Non-Born–Oppenheimer nuclear and electronic densities for a Hooke–Coulomb model for a four-particle system*. *Int. J. Quantum Chem.*
- Müller-Herold, U. (2006). *On the emergence of molecular structure from atomic shape in the $1/r^2$ harmonium model*. 124, 014105.
- Taut, M. (1993). *Two electrons in an external oscillator potential: Particular analytic solutions of a Coulomb correlation problem*. *Phys. Rev. A.* 48, 3561–3566.
- Ludeña, E. V., Lopez, X., & Ugalde, J. M. (2005). *Non-Born–Oppenheimer treatment of the H_2 Hookean molecule*. *J. Chem. Phys.* 123, 024102.

- Santos, E. (1968). *Approximate calculus of electron correlation energy*. An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. 64, 177.
- Nasertayoob, P. & Shahbazian, S. (2008). *Revisiting the foundations of quantum theory of atoms in molecules (QTAIM): The variational procedure and the zero flux conditions*. Int. J. Quantum Chem. 108, 1477-1484.
- Nasertayoob, P. & Shahbazian, S. (2009). *Revisiting the foundations of quantum theory of atoms in molecules: Toward a rigorous definition of topological atoms*. Int. J. Quantum Chem. 109, 726-732.
- Nasertayoob, P. & Shahbazian, S. (2010). *Revisiting the foundations of quantum theory of atoms in molecules: The subsystem variational procedure and the finite nuclear models*. Int. J. Quantum Chem. 110, 1188-1196.
- Nasertayoob, P. & Shahbazian, S. (2008). *The topological analysis of electronic charge densities: A reassessment of foundations*. J. Mol. Struct-THEOCHEM. 869, 53-58.
- Rodríguez, C. G., Urbina, A. S., Torres, F. J., Cazar, D., & Ludeña, E. V. (2013). *Non-Born-Oppenheimer nuclear and electronic densities for a three-particle Hooke-Coulomb model*. J. Comp. Theo. Chem. 1018, 26-34.

ANEXOS

Tablas

Tabla 1: Coeficientes $\alpha_i[\mathbf{c}]$ que definen los puntos de referencia. **cm**, **gc12**, **p3**, y **cm13** son el centro de masas del sistema total, el centro geométrico de las partículas **1** y **2**, la posición de la partícula distinta **3**, y el centro de masa de las partículas **1** y **2**, respectivamente.

$[\mathbf{c}]$	$\alpha_1[\mathbf{c}]$	$\alpha_2[\mathbf{c}]$	$\alpha_3[\mathbf{c}]$
cm	$\frac{m}{2m + m_3}$	$\frac{m}{2m + m_3}$	$\frac{m_3}{2m + m_3}$
gc12	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
p3	0	0	1
cm13	$\frac{m}{m + m_3}$	0	$\frac{m_3}{m + m_3}$

Tabla 2: Densidades ρ_{12} y ρ_3 (partículas iguales y distinta, respectivamente) obtenidas para diferentes puntos de referencia. La densidad de una partícula ρ_3 para el punto de referencia [p3] es simplemente la función delta de Dirac y se omite en la tabla.

[cm]	$\rho_{12} = Ne^{-w_2\lambda^2z^2} \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n b_i b_j 2^{i+j} (4w_1 + w_2\lambda^2)^{-\left(\frac{i+j+3}{2}\right)} \Gamma\left(\frac{i+j+3}{2}\right) {}_1F_1\left[\frac{i+j+3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{w_2^2\lambda^4z^2}{4w_1 + w_2\lambda^2}\right]$ $\rho_3 = Ne^{-\frac{w_2\lambda}{4}r^2} \text{ donde } \lambda = \frac{2m+m_3}{m_3}$
[gc12]	$\rho_{12} = Ne^{-4w_1z^2} \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n b_i b_j 2^{i+j} z^{i+j}$ $\rho_3 = Ne^{-w_2r^2}$
[cm13]	$\rho_{12} = Ne^{-w_2A^2r^2} \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n b_i b_j \Gamma\left(\frac{i+j+3}{2}\right) \left\{ (w_1 + w_2B^2)^{-\left(\frac{i+j+3}{2}\right)} {}_1F_1\left[\frac{i+j+3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{w_2^2A^2B^2z^2}{w_1 + w_2B^2}\right] + \left(w_1 + \frac{w_2}{4}\right)^{-\left(\frac{i+j+3}{2}\right)} {}_1F_1\left[\frac{i+j+3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{\kappa^2z^2}{4w_1 + w_2}\right] \right\}$ $\rho_3 = Ne^{-w_2\kappa^2z^2} \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n b_i b_j \left(w_1 + \frac{w_2}{4}\right)^{-\left(\frac{i+j+3}{2}\right)} {}_1F_1\left[\frac{i+j+3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{\kappa^2z^2}{4w_1 + w_2}\right]$ <p style="text-align: center;">donde $A = \frac{m+m_3}{m_3}$, $B = \frac{2m+m_3}{2m_3}$ y $\kappa = \frac{m+m_3}{m_3}$</p>
[p3]	$\rho_{12} = Ne^{-w_2r^2} \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n b_i b_j \eta^{-\left(\frac{i+j+3}{2}\right)} \Gamma\left(\frac{i+j+3}{2}\right) {}_1F_1\left[\frac{i+j+3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{w_2^2r^2}{4\eta}\right] \text{ donde } \eta = w_1 + \frac{w_2}{4}$

Figuras

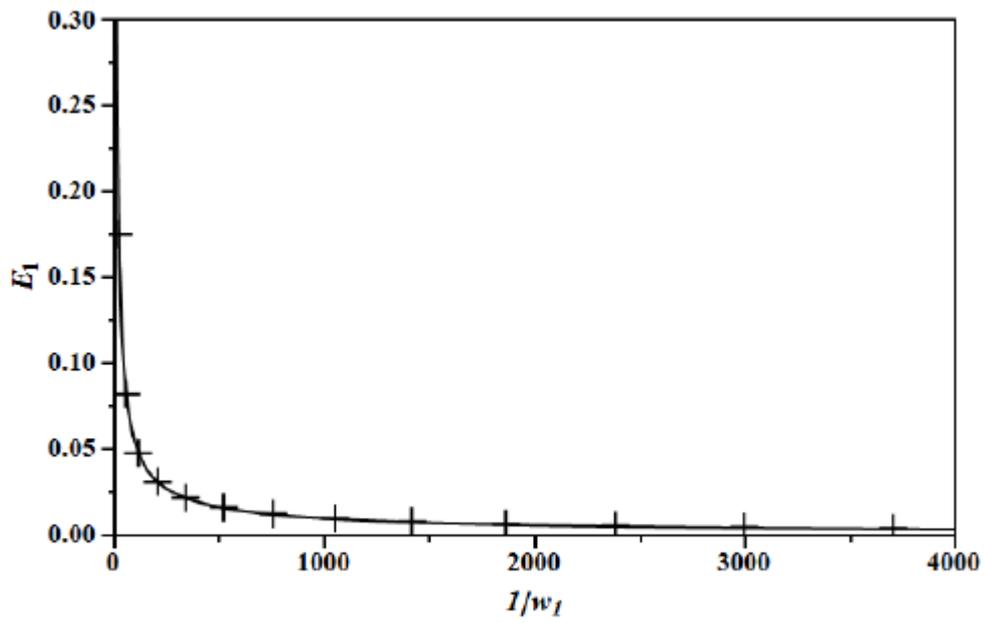


Figura 1: Energías analíticas (cruces) y energías variacionales interpoladas (línea) obtenidas para la ecuación (16) asociada al sistema hidruro Hooke-Coulomb. Tanto los valores analíticos de energía como los variacionales corresponden a funciones de onda con $l_1 = 0$. La longitud mínima de la expansión de la función de onda variacional $\mu_{n_1,0}^{var}$ es $n_1^{var} = 25$ para que la condición $|E_1 - E_{1var}| \leq 10^{-10}$ se cumpla.

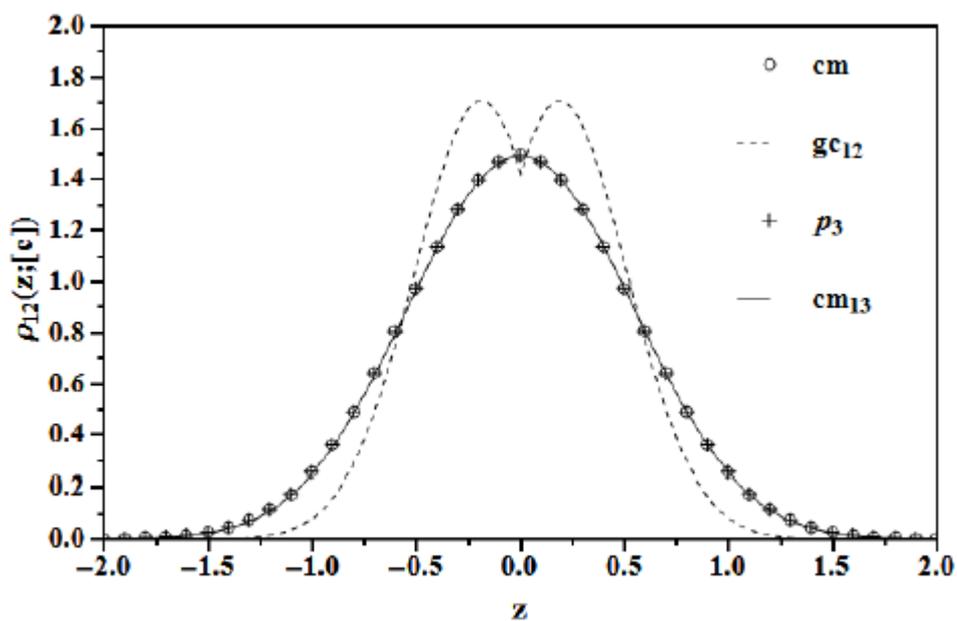


Figura 2: Representación gráfica de la densidad electrónica $\rho_{12}(z, [\mathbf{c}])$ para el sistema H^- para los puntos de referencia $[\mathbf{cm}]$, $[\mathbf{gc12}]$, $[\mathbf{p3}]$, y $[\mathbf{cm13}]$. El gráfico corresponde a un corte en el plano XZ de las densidades tridimensionales.

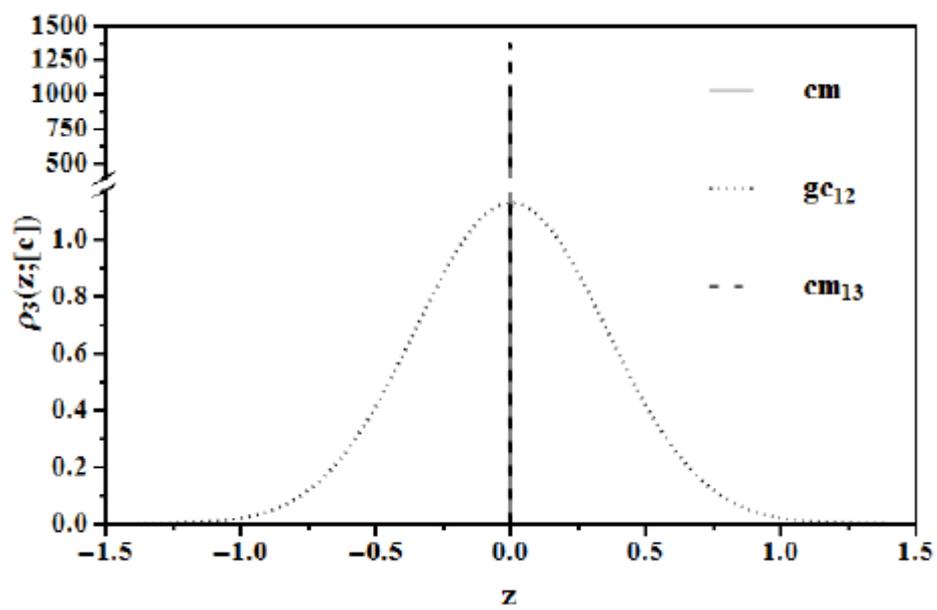


Figura 3: Representación gráfica de la densidad nuclear $\rho_3(z, [c])$ para el sistema H^- para los puntos de referencia $[cm]$, $[gc12]$, y $[cm13]$. El gráfico corresponde a un corte en el plano XZ de las densidades tridimensionales.

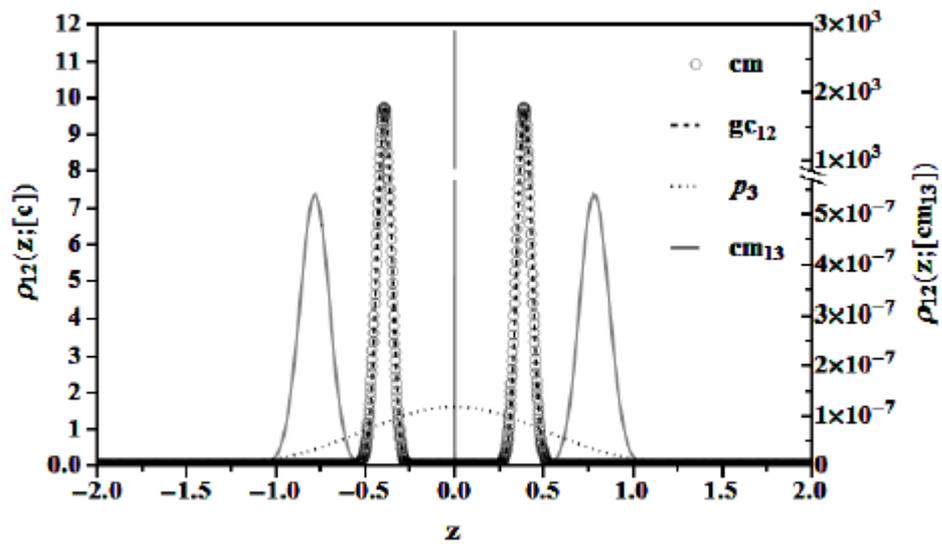


Figura 4: Representación gráfica de la densidad nuclear $\rho_{12}(z, [c])$ para el sistema H_2^+ para los puntos de referencia [cm], [gc12], [p3] y [cm13]. El gráfico corresponde a un corte en el plano XZ de las densidades tridimensionales.

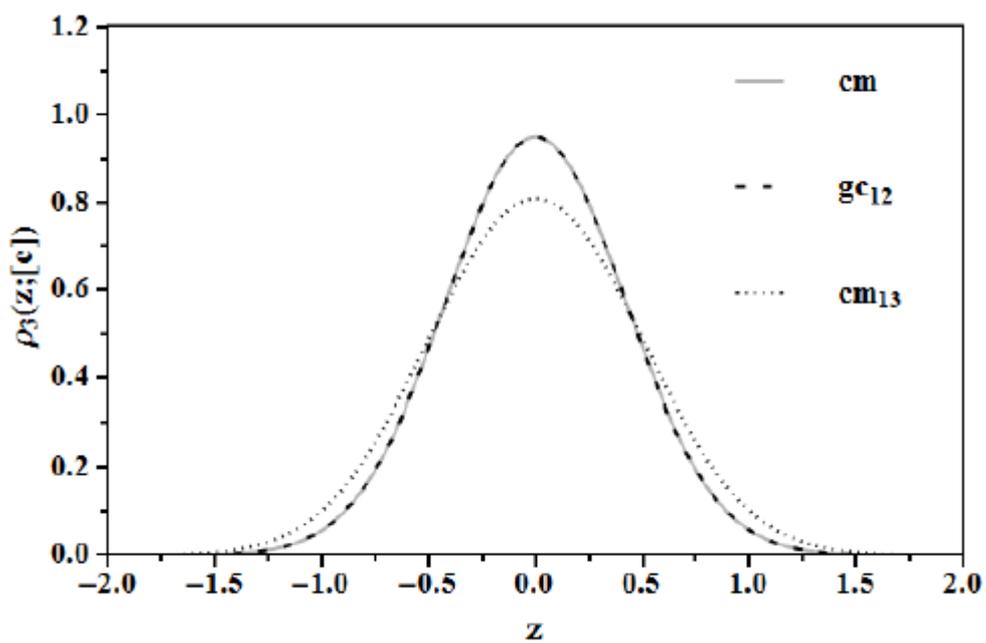


Figura 5: Representación gráfica de la densidad electrónica $\rho_3(z, [c])$ para el sistema H_2^+ para los puntos de referencia [cm], [gc12], y [cm13]. El gráfico corresponde a un corte en el plano XZ de las densidades tridimensionales.

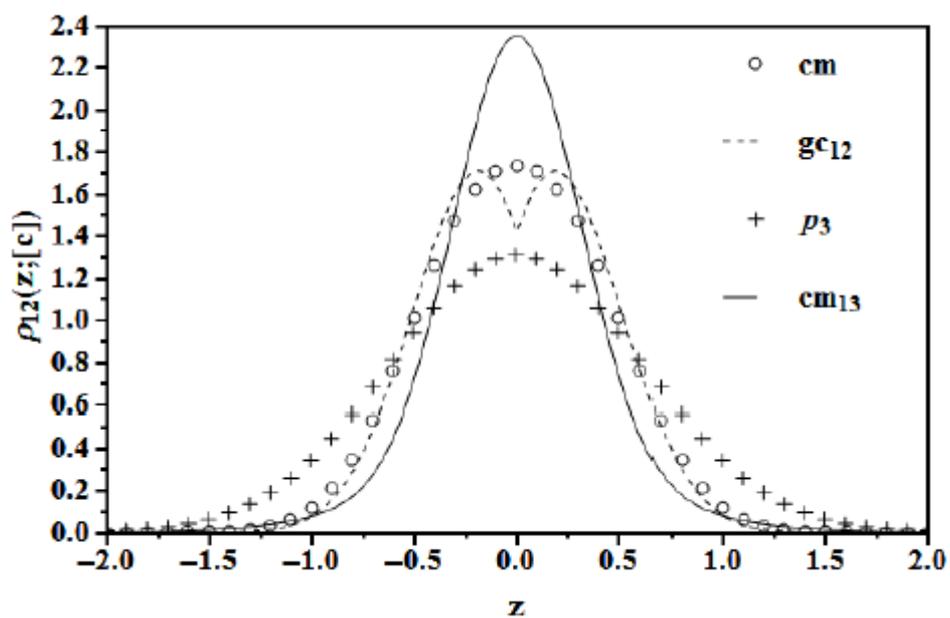


Figura 6: Representación gráfica de la densidad electrónica $\rho_{12}(z, [c])$ para el sistema Ps^- para los puntos de referencia [cm], [gc12], [p3] y [cm13]. El gráfico corresponde a un corte en el plano XZ de las densidades tridimensionales.

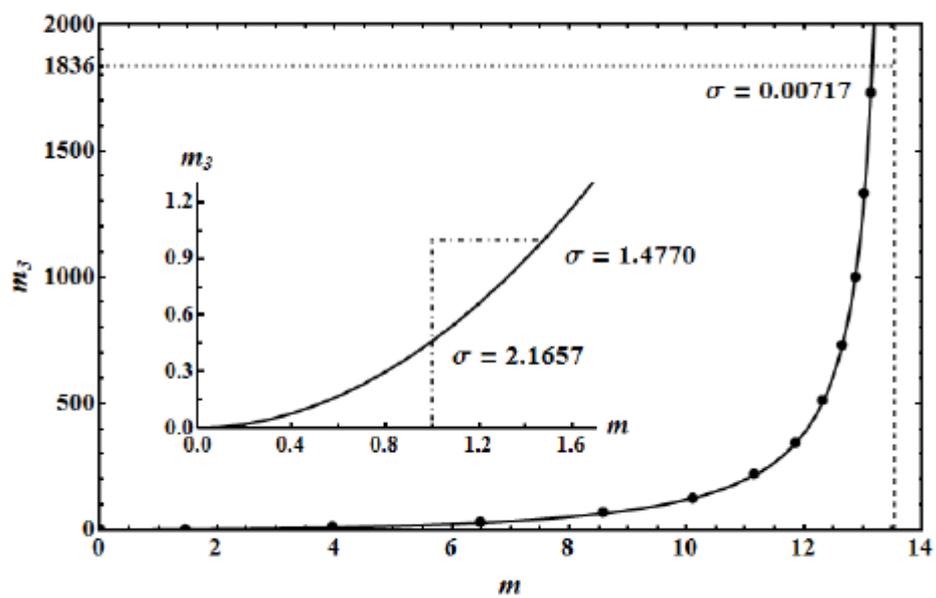


Figura 7: Los puntos negros hacen referencia a los pares ordenados (m, m_3) para los cuales se obtienen puntos de inflexión de las expresiones analíticas. La línea que une a los puntos es una interpolación parabólica que separa la región izquierda donde $\rho_{12}(z, [\mathbf{cm}])$ es unimodal y la derecha donde es bimodal. La línea de puntos denota el límite asintótico cuando $m_3 \rightarrow \infty$ correspondiente a $m = 13.54586$. El inserto enfatiza la región definida por $0 \leq m \leq 1.7$ y $0 \leq m_3 \leq 1.5$.

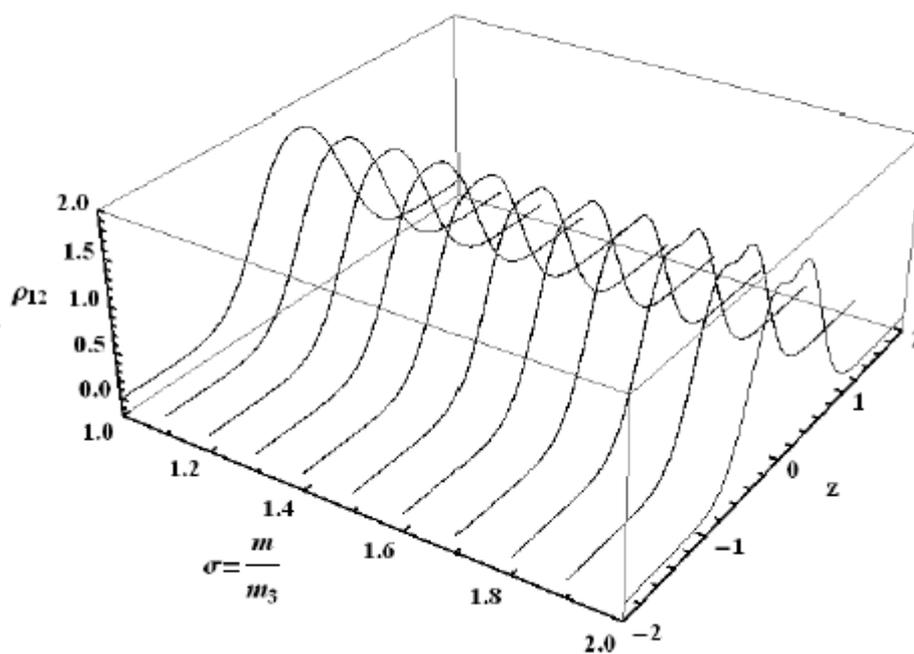


Figura 8: Representación gráfica de la transición unimodal a bimodal para $\rho_{12}(z, [cm])$ como función de $\sigma = \frac{m}{m_3}$ cuando la masa de la partícula diferente m_3 se mantiene fija ($m_3 = 1$) y aquella de las partículas iguales m varía desde $m = 1$ a $m = 2$. El punto de inflexión se presenta alrededor de $\sigma = 1.5$.

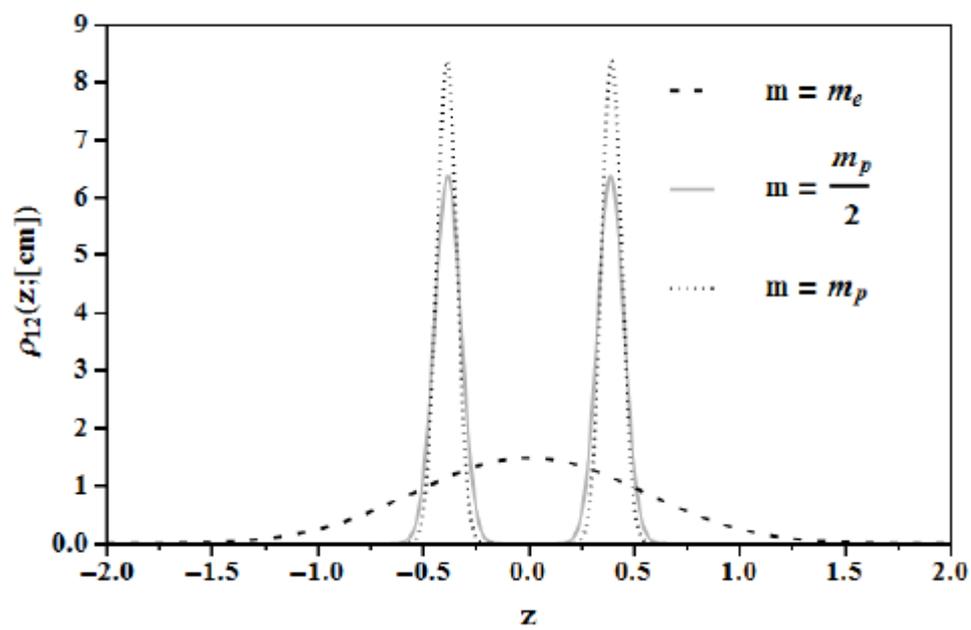


Figura 9: Visualización gráfica de la dependencia $\rho_{12}(z, [\mathbf{cm}])$ (calculada usando el centro de masa como punto de referencia) con respecto a las masas de las partículas. La masa de la partícula diferente se mantiene fija siendo igual al valor de la masa del protón ($m_3 = m_p$) mientras que la masa de las partículas iguales varía desde el valor de la masa del electrón ($m = m_e$) hasta el de la masa del protón ($m = m_p$). El gráfico corresponde a un corte en el plano XZ de las densidades tridimensionales.

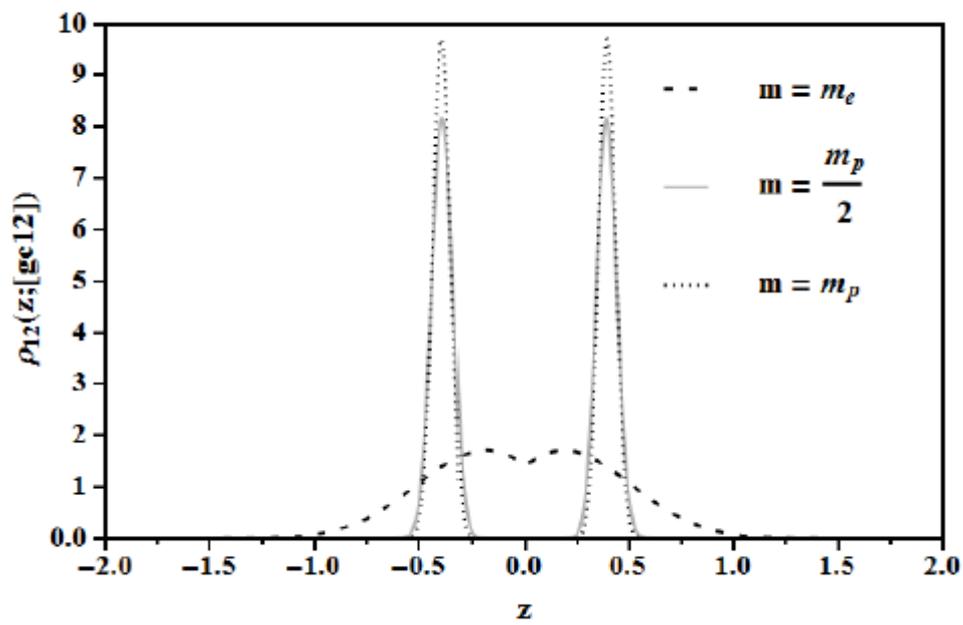


Figura 10: Visualización gráfica de la dependencia $\rho_{12}(z, [\mathbf{gc12}])$ (calculada usando el centro geométrico entre la partículas iguales como punto de referencia) con respecto a las masas de las partículas. La masa de la partícula diferente se mantiene fija siendo igual al valor de la masa del protón ($m_3 = m_p$) mientras que la masa de las partículas iguales varía desde el valor de la masa del electrón ($m = m_e$) hasta el de la masa del protón ($m = m_p$). El gráfico corresponde a un corte en el plano XZ de las densidades tridimensionales.