

Modelo molecular exacto para estados S doblemente excitados de átomos de dos electrones

Alejandra Marulanda¹, Julio C. Arce² y José G. López³

Departamento de Química, Universidad del Valle

*marulanda.alejandra@correounivalle.edu.co (1925793-3148)*¹

*julio.arce@correounivalle.edu.co*²

*jose.g.lopez@correounivalle.edu.co*³

(Dated: 1 de febrero de 2025)

Presentamos el desarrollo de un modelo molecular exacto para describir los estados doblemente excitados con simetría S en átomos de dos electrones. Basándonos en el marco de factorización marginal-condicional, implementamos dos formulaciones complementarias. La primera se centra en la construcción de una superficie de energía potencial no adiabática (SEPNA) para analizar los efectos de la correlación electrónica, mientras que la segunda aborda la interacción efectiva electrón-electrón mediante una curva de energía potencial no adiabática (CEPNA). Estas factorizaciones también permitieron derivar funciones de distribución condicionales, proporcionando información explícita sobre las correlaciones angulares de los sistemas estudiados. Los resultados, consistentes con estudios previos, muestran que el estado doblemente excitado $2s^2$ del helio y el ión hidruro se comportan de manera análoga a una molécula lineal triatómica, enfatizando una fuerte correlación angular y configuraciones espaciales específicas. En estos sistemas, los electrones tienden a localizarse en lados opuestos del núcleo a una misma distancia, adoptando la configuración característica de una molécula triatómica tipo XYX. Además, se observó un comportamiento molecular distintivo tanto en la SEPNA como en la CEPNA, destacando la naturaleza altamente correlacionada de estos estados.

Palabras Clave: Factorización marginal-condicional exacta, estados doblemente excitados, correlación electrónica.

I. INTRODUCCIÓN

Durante mucho tiempo se tuvo la idea de que los átomos eran esencialmente esféricos debido al éxito del modelo de campo central de partículas independientes [1]. Sin embargo, investigaciones recientes han proporcionado pruebas convincentes de que los átomos de dos electrones, o con dos electrones activos, doblemente excitados tienen comportamientos similares a los de una molécula triatómica. Por ejemplo, los supermultipletes presentes en los espectros de doble excitación de átomos de helio pueden asignarse empíricamente a movimientos colectivos similares a la rotación y flexión de los electrones [2]. Estos movimientos son análogos a los movimientos rovi-bracionales de una molécula XYX lineal no rígida, donde los electrones se encuentran correlacionados en lados opuestos del núcleo. Estos descubrimientos han desafiado la perspectiva de los átomos como entidades esféricas [1]. Además, se ha encontrado que incluso en sus estados fundamentales, los átomos más complejos pueden adoptar formas no esféricas [3]. Un fenómeno similar, conocido como cristalización, se ha observado en átomos artificiales, los cuales son sistemas mesoscópicos compuestos por electrones confinados en puntos cuánticos semiconductores [4]. Adicionalmente, los estados altamente excitados de átomos y moléculas han revelado fenómenos cualitativamente distintos al modelo planetario convencional del átomo y al modelo casi rígido de las moléculas, típicos de sus estados de baja energía. En estos estados excitados, se han observado efectos significativos de anarmo-

nidad y acoplamiento de modos normales, que pueden conducir hacia el caos molecular y la isomerización [5]. Estos descubrimientos apuntan hacia una visión unificada de los sistemas atómicos y moleculares basada en principios de simetría dinámica aproximada y métodos de mecánica clásica no lineal, como la teoría de la bifurcación. Así, se ha mostrado que en los estados altamente excitados, cada sistema a alta energía comparte ciertas similitudes con el comportamiento del otro en estados de baja energía. Además, las herramientas empleadas para describir el comportamiento de alta energía, como los Hamiltonianos efectivos, están comenzando a construir una descripción formal unificada de ambos sistemas [5].

La búsqueda de modelos atómicos y moleculares que sean computacionalmente tratables y al mismo tiempo fieles a los sistemas reales enfrenta limitaciones relacionadas con el costo computacional y la complejidad en la interpretación de los datos [6]. Si bien los modelos avanzados mejoran la precisión, suelen incrementar la complejidad de las funciones de onda, dificultando su interpretación cualitativa [7, 8].

En sistemas multielectrónicos, las interacciones electrostáticas y de intercambio entre los electrones, junto con el principio de exclusión de Pauli, generan la correlación electrónica. Esta correlación imposibilita la obtención de soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger para sistemas con más de un electrón. Para abordar este problema, se han desarrollado métodos aproximados como la teoría de orbitales, que trata a los electrones como partículas independientes, con las interacciones promediadas espacialmente. Aunque este enfoque permite apro-

ximar la función de onda como un producto de funciones monoeléctricas, se pierde la información crucial sobre correlación coulombiana. Representar adecuadamente esta correlación requiere funciones de onda más complejas, como expansiones multiconfiguracionales o funciones explícitamente correlacionadas, las cuales mejoran la precisión pero complican su interpretación [9].

Por otro lado, la noción clásica de estructura atómica, donde las moléculas tienen formas bien definidas, se recupera en la mecánica cuántica a través de la topografía de la superficie de energía potencial (SEP), derivada de la aproximación Born-Oppenheimer (ABO) [10–12]. Sin embargo, es importante destacar que este enfoque no proporciona una explicación directa de la forma molecular, ya que esta propiedad no se deriva de los primeros principios. En cambio, se introduce de manera semi-empírica al suponer que los núcleos son distinguibles y en su gran medida localizados [11–15].

Para superar las limitaciones de la ABO, Salas y Arce han introducido el concepto de SEP no adiabática (SEPNA) [16], empleando la factorización marginal-condicional (FMC) de la función de onda total [17–21]. Las SEPNA han demostrado ser útiles para abordar problemas de ruptura de simetría inducida por correlación y transiciones de fase cuánticas [16].

El propósito de esta investigación es desarrollar un modelo tipo molecular exacto para describir estados S doblemente excitados de átomos con dos electrones, utilizando dos FMC complementarias. La primera factorización (FMC I) permitirá construir la SEPNA para analizar la influencia de la correlación electrónica. La segunda (FMC II) permitirá obtener un modelo molecular exacto donde la interacción efectiva entre los electrones está gobernada por una curva de energía potencial no adiabática (CEPNA) relacionada con la distancia interelectrónica. De esta forma la FMC I y II proveerán un marco formal y conceptual conveniente para analizar la geometría del sistema y resaltar el papel crucial de la repulsión y el acoplamiento cinético.

II. FORMALISMO

La función de onda electrónica para cualquier estado con simetría esférica (S) de un átomo de dos electrones se puede factorizar en una parte angular y una parte radial. La función radial se describe mediante las distancias de los electrones al núcleo fijo, r_i ($i = 1, 2$), y la distancia interelectrónica, r_{12} . Estas coordenadas definen la forma y el tamaño del triángulo formado por los electrones y el núcleo, y son independientes entre sí, salvo por la restricción de satisfacer la desigualdad triangular: $|r_1 - r_2| \leq r_{12} \leq r_1 + r_2$ en el caso de la FMC I, y $|r_{12} - r_2| \leq r_1 \leq r_{12} + r_2$ en la FMC II. El elemento de volumen en este espacio se expresa como $dV = r_1 r_2 r_{12} dr_1 dr_2 dr_{12}$. Por su parte, la función angular determina la orientación espacial de dicho triángulo,

aunque para los estados S, debido a su simetría esférica, no es necesario especificar esta función.

Por consiguiente, la ecuación de Schrödinger interna,

$$\hat{H}\Phi(r_1, r_2, r_{12}) = E\Phi(r_1, r_2, r_{12}), \quad (1)$$

determina la energía no relativista del átomo, E . En unidades atómicas, el Hamiltoniano de núcleo fijo se formula como:

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

donde Z es el número atómico. En este sistema de coordenadas aparecen términos de acoplamiento cinético, es decir, términos que incluyen derivadas con respecto a r_{12} , además del acoplamiento potencial de Coulomb original, r_{12}^{-1} [16]. De este modo, las coordenadas de Hylleraas incorporan una coordenada de correlación (r_{12}) directamente en el Hamiltoniano.

Así, la distribución radial se expresa como

$$D(r_1, r_2, r_{12}) = r_1 r_2 r_{12} |\Phi(r_1, r_2, r_{12})|^2 \quad (3)$$

A. Factorización marginal-condicional I

De acuerdo a la regla de Bayes [22], esta distribución conjunta (3) se puede factorizar en términos de una distribución marginal (DM) y una distribución condicional (DC) como

$$D(r_1, r_2, r_{12}) = D_m(r_1, r_2) D_c(r_{12} | r_1, r_2) \quad (4)$$

donde

$$D_m(r_1, r_2) := \int_{|r_1 - r_2|}^{r_1 + r_2} dr_{12} D(r_1, r_2, r_{12}) \quad (5)$$

La función de distribución marginal, se interpreta como la probabilidad de encontrar los electrones en una vecindad infinitesimal de (r_1, r_2) independientemente de r_{12} , mientras que la función de distribución condicional $D_c(r_{12} | r_1, r_2)$ se interpreta como la probabilidad de encontrar a los electrones a una distancia r_{12} entre ellos dados valores determinados de (r_1, r_2) . La condición de normalización para la distribución conjunta implica la normalización de la densidad marginal y la normalización local de la densidad condicional, como se observa a continuación

$$\int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} dr_{12} D(r_1, r_2, r_{12}) = 1 \quad (6)$$

$$\int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 D_m(r_1, r_2) = 1 \quad (7)$$

$$\int_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} dr_{12} D_c(r_{12}|r_1, r_2) = 1 \quad (8)$$

Seguendo a Hunter [17], introducimos la FMC de la función propia

$$\Phi(r_1, r_2, r_{12}) = \Psi(r_1, r_2) \chi(r_{12}|r_1, r_2) \quad (9)$$

donde hemos definido las amplitudes marginal y condicional [23] como

$$\begin{aligned} \Psi(r_1, r_2) &:= e^{i\alpha(r_1, r_2)} \left(\int_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} dr_{12} r_{12} |\Phi(r_1, r_2, r_{12})|^2 \right)^{1/2} \\ &\equiv e^{i\alpha(r_1, r_2)} \langle \Phi | \Phi \rangle^{1/2} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\chi(r_{12}|r_1, r_2) := e^{-i\alpha(r_1, r_2)} \frac{\Phi(r_1, r_2, r_{12})}{\langle \Phi | \Phi \rangle^{1/2}} \quad (11)$$

respectivamente, de tal forma que

$$D_m(r_1, r_2) = r_1 r_2 |\Psi(r_1, r_2)|^2 \quad (12)$$

$$D_c(r_{12}|r_1, r_2) = r_{12} |\chi(r_{12}|r_1, r_2)|^2 \quad (13)$$

La fase $e^{-i\alpha(r_1, r_2)}$, con $\alpha(r_1, r_2)$ real, es arbitraria y se escoge a conveniencia. Las condiciones de normalización (6 - 8) ahora quedan expresadas como

$$\int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \langle \Phi | \Phi \rangle = 1, \quad (14)$$

$$\int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 |\psi|^2 = 1 \quad (15)$$

$$\langle \chi | \chi \rangle = 1, \quad (16)$$

Para obtener las ecuaciones que gobiernan a Ψ y χ se emplea el principio variacional de la siguiente forma. Primero, se plantea el funcional restringido [23].

$$\begin{aligned} F[\Phi] &\equiv \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \\ &- \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \lambda(r_1, r_2) (\langle \chi | \chi \rangle - 1) \\ &- \epsilon \left(\int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 |\Psi|^2 - 1 \right) \end{aligned} \quad (17)$$

donde el primer término es el valor esperado de la energía, el segundo término asegura la normalización local de $\chi(r_{12}|r_1, r_2)$ en cada punto (r_1, r_2) , y el tercer término garantiza la normalización de $\Psi(r_1, r_2)$, siendo $\lambda(r_1, r_2)$ y ϵ los multiplicadores de Lagrange. Posteriormente, se impone la condición de extremización $\delta F = 0$, de donde se obtienen las ecuaciones

$$(\hat{T}_0 + U(r_1, r_2)) \Psi(r_1, r_2) = \epsilon \Psi(r_1, r_2) \quad (18)$$

$$\hat{\Omega}[\Psi] \chi(r_{12}|r_1, r_2) = U(r_1, r_2) \chi(r_{12}|r_1, r_2) \quad (19)$$

donde

$$\hat{T}_0 \equiv - \sum_i \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} \right) \quad (20)$$

$$\hat{\Omega}[\Psi] \equiv \hat{H} - \sum_{i \neq j}^2 \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right) \left(\frac{r_i^2 - r_j^2 + r_{12}^2}{2 r_i r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{\partial}{\partial r_i} \right) \quad (21)$$

La notación $\hat{\Omega}[\Psi]$ en (21) indica que este operador depende explícitamente de $\Psi(r_1, r_2)$. Por otra parte, (18) y (19) constituyen un par de ecuaciones exactas de valores propios acopladas, cuyos valores propios son reales ($U(r_1, r_2)$ y ϵ) debido a la hermiticidad de los operadores. El valor propio $U(r_1, r_2)$ y el multiplicador de Lagrange $\lambda(r_1, r_2)$ están relacionados por

$$U(r_1, r_2) = \frac{\lambda(r_1, r_2)}{\rho_m(r_1, r_2)} - \frac{\hat{T}_0 \Psi(r_1, r_2)}{\Psi(r_1, r_2)} \quad (22)$$

En consecuencia, al sustituir (22) en (18) y teniendo en cuenta (15) se obtiene que $\epsilon = \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \lambda(r_1, r_2)$. Además, al manipular las ecuaciones se obtiene que también $\epsilon = \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E$. Por lo tanto, $\lambda(r_1, r_2) = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ puede interpretarse como energía local, es decir, la energía del sistema cuando los electrones están posicionados en (r_1, r_2) .

En (18) \hat{T}_0 , como se da en (20), representa la energía cinética de dos electrones en un campo central. Por otro lado, de acuerdo con (19) $U(r_{r_1, r_2}) = \langle \chi | \hat{\Omega}[\psi] | \chi \rangle$, por lo

que esta función contiene toda la información sobre las atracciones electrón-núcleo, la repulsión interelectrónica y el acople cinético, promediados sobre r_{12} . Así, en (18) $U(r_1, r_2)$ juega el rol de un potencial radial efectivo que, no obstante, correlaciona completamente los electrones. En consecuencia, la ecuación (18) constituye un modelo de campo central exacto para los estados S doblemente excitados [16].

B. Factorización marginal-condicional II

Siguiendo un procedimiento similar al de la sección II A, la distribución conjunta se puede factorizar como

$$D(r_1, r_2, r_{12}) = D_m(r_{12})D_c(r_1, r_2|r_{12}) \quad (23)$$

donde la desigualdad triangular ahora corresponde a $|r_{12}-r_2| \leq r_1 \leq r_{12} + r_2$. Las distribuciones marginal y condicional están definidas como

$$D_m(r_{12}) := \int_0^\infty dr_2 \int_{|r_{12}-r_2|}^{r_{12}+r_2} dr_1 D(r_1, r_2, r_{12}) \quad (24)$$

$$D_c(r_1, r_2|r_{12}) := \frac{D(r_1, r_2, r_{12})}{D_m(r_{12})} \quad (25)$$

La función de distribución marginal representa la probabilidad de encontrar los electrones a una distancia de r_{12} entre ellos independiente de (r_1, r_2) , y $D_c(r_1, r_2|r_{12})$ es la función de distribución condicional que se interpreta como la probabilidad de encontrar a los electrones en una vecindad infinitesimal de (r_1, r_2) dado que tienen un valor determinado de r_{12} . La condición de normalización de la distribución conjunta $D(r_1, r_2, r_{12})$ implica las condiciones de normalización de las distribuciones marginal y condicional análogas a (6)-(8).

Nuevamente, siguiendo a Hunter [17], introducimos la FMC de la función propia

$$\Phi(r_1, r_2, r_{12}) = \Psi(r_{12})\chi(r_1, r_2|r_{12}) \quad (26)$$

donde hemos definido las amplitudes marginal y condicional [23] como

$$\begin{aligned} \Psi(r_{12}) &:= e^{i\alpha(r_{12})} \left(\int_0^\infty dr_2 r_2 \int_{|r_{12}-r_2|}^{r_{12}+r_2} dr_1 r_1 |\Phi(r_1, r_2, r_{12})|^2 \right)^{1/2} \\ &\equiv e^{i\alpha(r_{12})} \langle \Phi | \Phi \rangle^{1/2} \end{aligned} \quad (27)$$

$$\chi(r_1, r_2|r_{12}) := e^{-i\alpha(r_{12})} \frac{\Phi(r_1, r_2, r_{12})}{\langle \Phi | \Phi \rangle^{1/2}} \quad (28)$$

Las distribuciones marginal y condicional ahora están dadas por

$$D_m(r_{12}) = r_{12} |\Psi(r_{12})|^2 \quad (29)$$

$$D_c(r_1, r_2|r_{12}) = r_1 r_2 |\chi(r_1, r_2|r_{12})|^2 \quad (30)$$

Las condiciones de normalización ahora quedan expresadas como

$$\int_0^\infty dr_{12} r_{12} \langle \Phi | \Phi \rangle = 1 \quad (31)$$

$$\int_0^\infty dr_{12} r_{12} |\psi|^2 = 1 \quad (32)$$

$$\langle \chi | \chi \rangle = 1 \quad (33)$$

Para la aplicación del principio variacional, ahora planteamos el funcional

$$\begin{aligned} F[\Phi] &= \int_0^\infty dr_{12} r_{12} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \\ &\quad - \int_0^\infty dr_{12} r_{12} \lambda(r_{12}) (\langle \chi | \chi \rangle - 1) \\ &\quad - \epsilon \left(\int_0^\infty dr_{12} r_{12} |\Psi|^2 - 1 \right) \end{aligned} \quad (34)$$

La interpretación de cada término es análoga a la de (17) y la condición de extremización $\delta F = 0$ ahora produce

$$\left(\hat{T}_{12} + U(r_{12}) \right) \Psi(r_{12}) = \epsilon \Psi(r_{12}) \quad (35)$$

$$\hat{\Omega}[\Psi] \chi(r_1, r_2|r_{12}) = U(r_{12}) \chi(r_1, r_2|r_{12}) \quad (36)$$

donde

$$\hat{T}_{12} \equiv - \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{1}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right) \quad (37)$$

$$U(r_{12}) \equiv \frac{\lambda(r_{12})}{\rho_m(r_{12})} - \frac{\hat{T}_{12} \Psi(r_{12})}{\Psi(r_{12})} \quad (38)$$

$$\hat{\Omega}[\Psi] \equiv \hat{H} - \sum_{i \neq j}^2 \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right) \left(\frac{r_i^2 - r_j^2 + r_{12}^2}{2r_i r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_i} + 2 \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right) \quad (39)$$

En (35) \hat{T}_{12} , dado por (37), se interpreta como el operador de la energía cinética radial del movimiento relativo entre los dos electrones. En (39) la notación $\hat{\Omega}[\Psi]$ indica que este operador depende explícitamente de $\Psi(r_{12})$.

Ahora, a partir de (36), $U(r_{12}) = \langle \chi | \hat{\Omega}[\psi] | \chi \rangle$, por lo que esta función contiene toda la información sobre las atracciones electrón-núcleo, la repulsión interelectrónica y el acople cinético, promediados sobre r_1 y r_2 . Así, en (35) $U(r_{12})$ juega el rol de un potencial efectivo que, sin embargo, correlaciona los electrones completamente; esta es la CEPNA [8].

Similar a lo realizado anteriormente, al sustituir (38) en (35) se obtiene que $\epsilon = \int_0^\infty dr_{12} r_{12} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E$, lo cual implica que $\lambda(r_{12}) = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ es la energía local.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Utilizando el formalismo desarrollado en la sección II A, se calcularon las amplitudes marginal y condicional, definidas en las ecuaciones (10) y (11), para el estado S doblemente excitado, el cual se puede denotar nominalmente como $2s^2$, del He y del H^- . Estos cálculos se realizaron empleando la función aproximada:

$$\Phi(r_1, r_2, r_{12}) = \left(1 - \frac{\alpha r_1}{2a}\right) e^{-\frac{\alpha r_1}{2a}} \left(1 - \frac{\alpha r_2}{2a}\right) e^{-\frac{\alpha r_2}{2a}} e^{-\gamma(r_{12} - r_{12e})^2} \quad (40)$$

Para cada electrón, se emplearon funciones de onda radiales hidrogenoides correspondientes al orbital $2s$, donde a representa el radio de Bohr, cuyo valor es 1.0 en unidades atómicas [24]. Los parámetros optimizados para el He son $\alpha = 4.09313$, $\gamma = 2.34856$ y $r_{12e} = 5.02033$, mientras que para el H^- son $\alpha = 3.33879$, $\gamma = 2.43746$ y $r_{12e} = 12.088$. Estos valores se obtuvieron minimizando el error absoluto respecto a las energías objetivo previamente reportadas en la literatura: -0.77787 hartree [25, 26] para el He y -0.147896 hartree [27, 28] para el H^- . Cabe destacar que, debido a la simetría esférica de los estados S, no se consideraron efectos de rotación total. Esta función es análoga a la explícitamente correlacionada de la ref. [29], la cual emplea orbitales $1s$ para el estado basal.

Las SEPNA's aproximadas correspondientes se calcularon analíticamente como $U(r_1, r_2) \approx \langle \chi | \hat{\Omega}[\psi] | \chi \rangle$, según la ecuación (19). Todos los cálculos se realizaron utilizando el software *Mathematica 13.1*.

A. Átomo de helio

En la Figura 1a, se presenta la SEPNA obtenida para el átomo de He en el estado nominal $2s^2$. Esta superficie exhibe un comportamiento molecular similar a los sistemas Mu_2^+ y H_2^+ estudiados por Salas, Zamora-Yusti y Arce [15], diferenciándose notablemente de la SEPNA del estado basal del He, estudiado por Salas y Arce [16].

La SEPNA del estado $2s^2$ presenta pozos estrechos y una meseta centrada en $r_1 = r_2$, la cual se aproxima asintóticamente a cero. Desde una perspectiva clásica, la topografía de esta superficie sugiere que los mínimos corresponden a configuraciones de equilibrio indistinguibles con simetría rota (las llamadas versiones [30]), en las que un electrón se encuentra en una posición interna y el otro en una externa. Estas configuraciones están localizadas aproximadamente en $(r_i, r_j) \approx (1.10, 5.80)$ Bohr y $(r_i, r_j) \approx (4.14, 1.13)$ Bohr, con valores mínimos de -0.3929 y -0.5007 Hartree, respectivamente. La presencia de estos mínimos a cada lado de la diagonal indica que el sistema favorece configuraciones en las que un electrón se sitúa cerca del núcleo, mientras que el otro se encuentra a una distancia mayor.

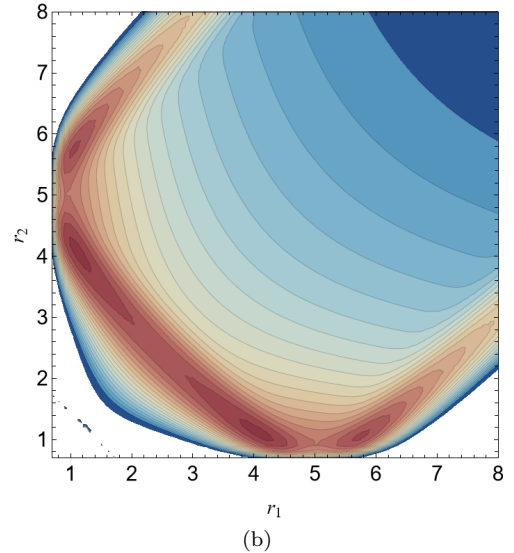
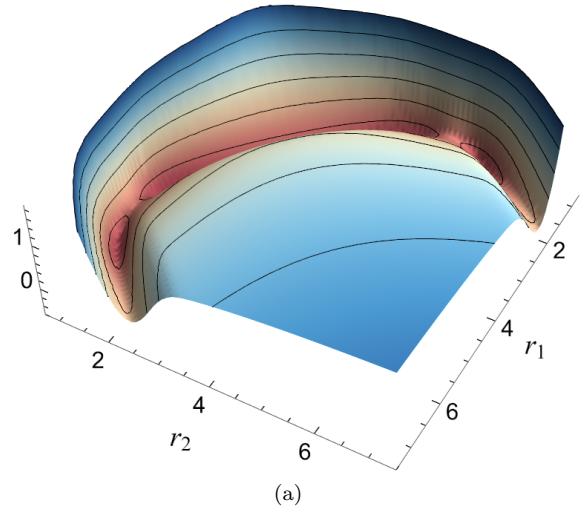


Figura 1: (a). SEPNA, $U(r_1, r_2)$, para el estado doblemente excitado del átomo de He, nominalmente $2s^2$. (b). Gráfico de contorno de $U(r_1, r_2)$, mostrando las líneas de nivel en el plano $r_1 - r_2$.

Esta estructura refleja la correlación característica del estado doblemente excitado $2s^2$, donde los electrones tienden a evitar ubicarse en la misma región del espacio, distribuyéndose en configuraciones de equilibrio casi equivalentes pero con simetría rota. Sin embargo, a diferencia de sistemas previamente estudiados, la SEPNA en este caso exhibe dos pozos a cada lado de la diagonal. Este comportamiento puede deberse a la estructura electrónica particular del estado $2s^2$, en la que la repulsión electrónica y la distribución de densidad conducen a la aparición de dos configuraciones de equilibrio bien definidas en cada lado de la diagonal en la SEPNA. Esto sugiere que, en lugar de una única configuración estable por región, el sistema admite dos configuraciones diferenciadas pero energéticamente favorables, reflejando una interacción electrónica más compleja. Otra posible explicación radica en la función de onda utilizada para describir el estado $2s^2$, ya que estos pozos podrían desaparecer o volverse aún más pronunciados con una función de onda que incluya una mayor correlación.

Además, en la Figura 1b se observa que, en este estado, el átomo de He presenta una mayor localización, evidenciada por la estrechez de los pozos en la SEPNA, lo que resalta la influencia de la correlación electrónica. A diferencia del estado fundamental del helio, donde los pozos de la SEPNA abarcan un rango amplio de valores negativos extendidos alrededor de los mínimos, en el estado doblemente excitado $2s^2$, estos valores negativos se restringen a regiones localizadas en torno a los mínimos. Esto indica que la correlación electrónica en este estado favorece configuraciones específicas con mayor localización electrónica, en contraste con la distribución más extendida observada en el estado fundamental, el cual exhibe un comportamiento característico de partículas independientes [31].

Este comportamiento molecular soporta resultados obtenidos de estudios previos, donde se han implementado coordenadas hipersféricas [32, 33] y moleculares [34] para su análisis, como también modelos como el del orbital molecular (OM) [34, 35] y el modelo rovibratorio introducido por Herrick y Kellman [5, 36]. En estos trabajos se propone y demuestra que la cuantificación en algunos estados doblemente excitados del Helio es mucho más parecida a la de una molécula triatómica lineal que a la del modelo de capas atómicas [36], lo cual es bien soportado por las formas espaciales de la función de onda para este tipo de estados.

La Figura 2 muestra la DM, la cual exhibe un solo máximo situado en la diagonal, es decir, con ambos electrones en la misma órbita e indica que la distancia más probable de encontrar a los electrones, independiente de la distancia r_{12} entre ellos, es aproximadamente $r_1 = r_2 = 2.5$ siendo cercana a los valores reportados en la literatura [36, 37].

Al comparar con la DM del estado fundamental [16], se observa que en el estado $2s^2$ los electrones se encuentran significativamente más alejados del núcleo. De nuevo, la mecánica cuántica frustra la ruptura de simetría laten-

te en la SEPNA. En este caso, se observa que la DM se alinea sobre el canal perpendicular a la diagonal, lo que sugiere que el átomo adopta un comportamiento análogo a la vibración simétrica de una molécula tipo XYX [38].

Otro aspecto relevante es que, al analizar las DMs obtenidas en los trabajos de Salas, Zamora-Yusti y Arce, se aprecia que la DM de este sistema muestra un comportamiento híbrido entre las DMs atómicas y moleculares. No está tan localizada como en los sistemas atómicos, pero tampoco exhibe el carácter bimodal de los casos moleculares. Este comportamiento podría deberse a que la función de onda empleada no describe suficientemente bien la correlación entre los electrones. Al incorporar una mayor correlación en la función de onda, es posible que la DM represente el sistema con mayor precisión y exhiba un comportamiento bimodal, similar al observado en sistemas moleculares.

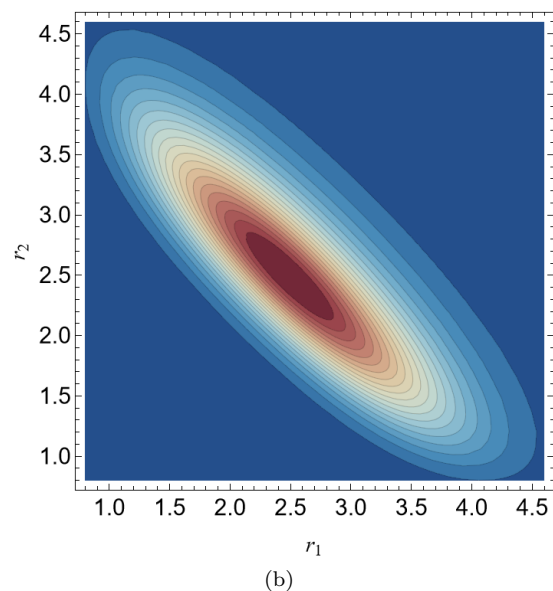
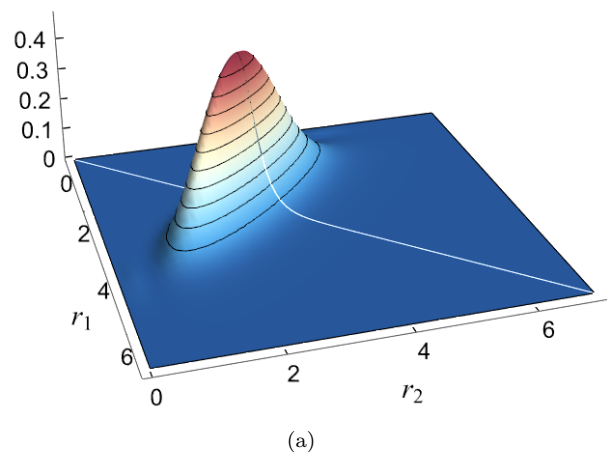


Figura 2: (a). Distribución de probabilidad marginal, $D_m(r_1, r_2)$, para el estado doblemente excitado del átomo de He. (b). Gráfico de contorno de $2s^2 D_m(r_1, r_2)$.

Dado que la SEPNA incluye un promedio sobre r_{12} , únicamente proporciona información explícita sobre las correlaciones radiales. Para obtener información explícita sobre las correlaciones angulares, recurrimos a la función de distribución condicional, $D_c(r_{12}|r_1, r_2)$, que resulta más conveniente analizar al transformarla en $D_c(\theta_{12}|r_1, r_2)$ mediante la relación de la ley de cosenos: $r_{12} = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_{12})^{1/2}$, donde se debe considerar el Jacobiano asociado al cambio de coordenadas, por lo tanto $D_c(\theta_{12}|r_1, r_2) = r_1r_2 \sin(\theta) \chi^2$. La Figura 3 presenta esta función evaluada en puntos específicos (r_1, r_2) , como los correspondientes a los pozos más profundos de la SEPNA (Fig. 1) y a los valores más probables extraídos del máximo de la DM (Fig. 2). Adicionalmente, se han seleccionado otros valores estratégicos para analizar el comportamiento angular en distintos escenarios: los electrones posicionados antes y después del máximo de la DM, y en configuraciones que permiten estudiar el efecto de ubicar un electrón en su valor más probable mientras el otro se encuentra a una distancia poco probable.

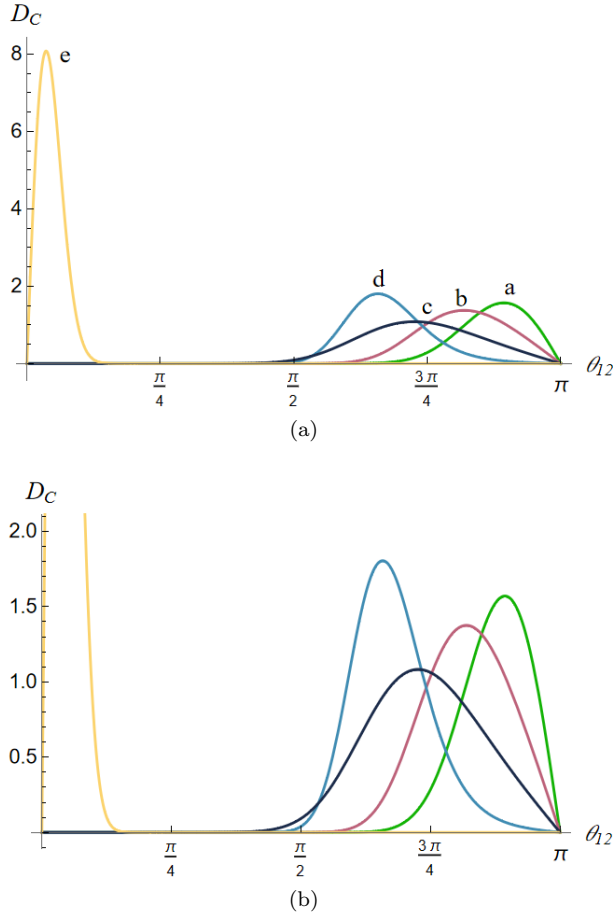


Figura 3: (a). Distribución de probabilidad condicional, $D_c(\theta_{12})$, para el estado doblemente excitado del átomo de He evaluado en a. $r_1 = r_2 = 2.1$ Bohr, b. $r_1 = r_2 = 2.48996$ Bohr, c. $r_i = 4.1$, $r_j = 1.1$ Bohr, d. $r_1 = r_2 = 2.9$ Bohr, e. $r_i = 2.48996$, $r_j = 10$ Bohr (b). Gráfico de DC a diferente rango para una mejor visualización.

Este comportamiento indica que, cuando los electrones se encuentran a las distancias r_i ($i = 1, 2$) más probables o menores (curvas a y b en la Fig. 3), el ángulo más probable entre ellos (θ_{12}) se sitúa entre $3\pi/4$ y π . Sin embargo, para distancias mayores (curva d), se observa un cambio en el comportamiento, ya que el ángulo comienza a disminuir. En contraste, para las distancias asociadas con los pozos más profundos de la SEPNA (curva c), el valor de θ_{12} más probable es aproximadamente $3\pi/4$. Al analizar la configuración en la que el electrón 1 se encuentra en su distancia más probable, mientras que el electrón 2 ocupa una posición más externa (curva e), se observa que el ángulo θ_{12} más probable corresponde a valores cercanos a cero, lo que sugiere que los electrones se ubican en el mismo lado del núcleo, de manera similar a la configuración del “planeta congelado” [2]. Estos resultados destacan las correlaciones angulares pronunciadas que caracterizan a los estados doblemente excitados [37] y enfatizan la relevancia de la correlación electrónica. En particular, en el trabajo de Muñoz [39] y Salas [16], se observó que el helio en su estado basal no adopta la configuración de un electrón interno y otro externo debido a la predominancia del efecto estabilizador de la fuerte atracción entre el núcleo doblemente cargado y sus dos electrones. Sin embargo, en los estados doblemente excitados, el papel de la correlación electrónica se vuelve relevante, permitiendo que el helio adopte dicha configuración, como se observa en este estudio.

Además, al comparar el comportamiento de la distribución condicional en este estado con los resultados de las refs. [16] y [15] (Apéndice B - Fig. 15), se observa que el helio en su estado fundamental comparte similitudes con otros sistemas atómicos como Mu^- , H^- y Ps^- . En contraste, el estado doblemente excitado $2s^2$ se asemeja más a sistemas moleculares como Mu_2^+ y H_2^+ , mostrando una mayor localización en comparación con los casos atómicos.

Para obtener una perspectiva más amplia de este análisis, podemos referirnos a la Figura 4, que muestra las distancias más probables entre los electrones para un valor específico de θ_{12} proporcionando así una visión más completa de su comportamiento. Cuando θ_{12} es cercano a cero (Fig. 4a), los electrones tienden a adoptar una configuración en la que uno se encuentra en una posición interna y el otro en una posición externa. A medida que el ángulo entre ellos aumenta (Fig. 4b), el sistema evoluciona hacia una configuración con los dos electrones a la misma distancia del núcleo. Para valores grandes de θ_{12} (Fig. 4c), los electrones se acercan al núcleo, ubicándose a las distancias más probables observadas en la DM. Este comportamiento concuerda con estudios previos, que han evidenciado que la distribución de probabilidad se desplaza hacia $\theta_{12} = 0$ cuando uno de los electrones se encuentra a una gran distancia del núcleo, en una región de baja probabilidad, mientras que el otro permanece cercano al núcleo [31]. Por otro lado, la configuración donde ambos electrones se encuentran a la misma distancia del núcleo (2.5 Bohr), pero en lados opuestos, coincide con

lo reportado por otros investigadores. Estos estudios han establecido que, para el estado S más bajo de la variedad $N = 2$, dicha configuración corresponde a un estado de rotor cualitativamente similar al estado fundamental de una molécula triatómica lineal XYX [36, 37].

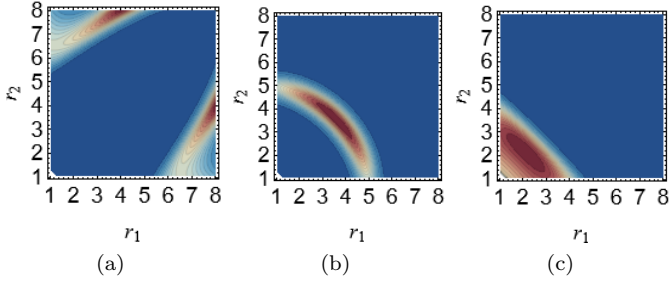


Figura 4: Gráficas de contorno de la DC del estado $2s^2$ del He en el plano $r_1 - r_2$ dado un valor de θ_{12} específico de: (a). $\pi/6$ (b). $\pi/2$ (c). $7\pi/8$

Para facilitar una comparación directa con la literatura, en la Figura 5 se presenta la función de densidad de probabilidad de la posición relativa del electrón 2, dado un valor fijo de r_1 y θ_{12} . La función resultante también se denomina densidad de probabilidad condicional en trabajos reportados en la literatura [31, 36–38, 40–42]. En la Figura 5a, se observa que el valor más probable para r_2 coincide con r_1 cuando este último se fija en su valor más probable. La densidad está claramente localizada alrededor de π , como se obtuvo en estudios previos y como era de esperarse para una molécula triatómica lineal en su estado fundamental. Es importante aclarar que debido al Jacobiano del sistema de coordenadas empleado, no es posible obtener valores en exactamente 0 y π . Por otro lado, la función de densidad de probabilidad muestra un comportamiento tipo gaussiano, característico del estado fundamental (primer estado doblemente excitado) de un modo de flexión en una serie de estados excitados [36]. Por último, en la Figura 5b, se aprecia que cuando uno de los electrones se encuentra a una gran distancia del núcleo, en una región de baja probabilidad, la distribución se torna menos pronunciada hacia π y comienza a acumularse una probabilidad significativa cerca de 0. Este resultado respalda tanto lo observado previamente con la DC como lo reportado en la literatura [31].

Para analizar el papel de las interacciones de Coulomb en la conformación de la topografía de la SEPNA, eliminamos las atracciones electrón-núcleo, $-2r_i^{-1}$, de $\hat{\Omega}$ [ver ecuaciones (20) y (2)] y calculamos la superficie resultante. Como se muestra en la Figura 6a, los pozos desaparecen, transformando las cuencas en valles, lo que provoca que $U(r_1, r_2)$ se vuelva disociativa.

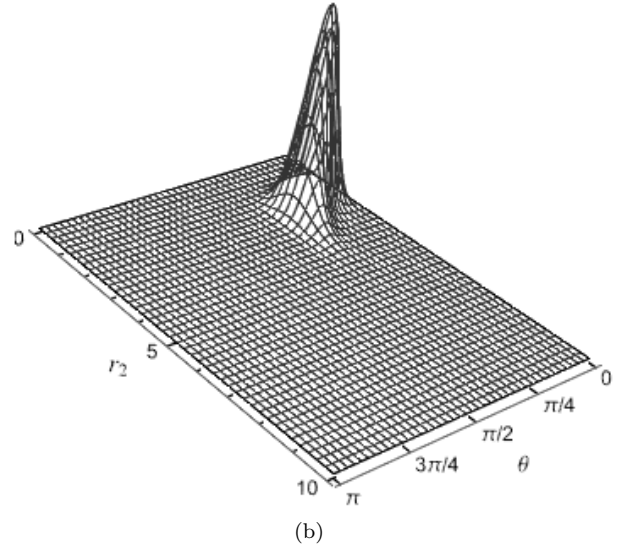
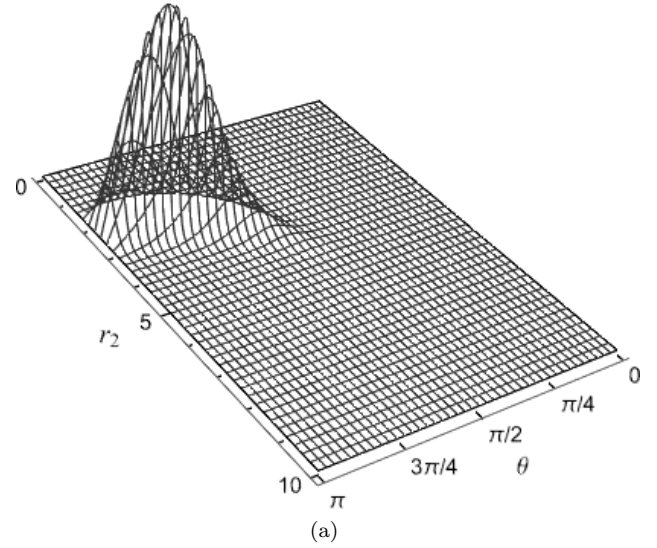


Figura 5: Función de densidad de probabilidad del átomo de He en el estado $2s^2$ en función de r_2 y θ_{12} , dado un valor de r_1 fijo en (a) 2.48996 Bohr y (b) 7.0 Bohr.

La Fig. 6b muestra la SEPNA calculada eliminando la repulsión interelectrónica, $-r_{12}^{-1}$, dejando como únicos acoplamientos restantes los términos cinéticos. En este caso, la SEPNA apenas muestra cambios, lo cual resulta interesante. Para el He en su estado basal, estudios previos han demostrado que la eliminación de la repulsión interelectrónica hace desaparecer la cresta y genera un cambio significativo en la superficie [16]. Por el contrario, en la ref. [15] se observó que, en el caso de SEPNA's moleculares, la eliminación de esta interacción no produce cambios significativos. Por lo tanto, en este respecto, la SEPNA del estado $2s^2$ tiene un comportamiento tipo molecular.

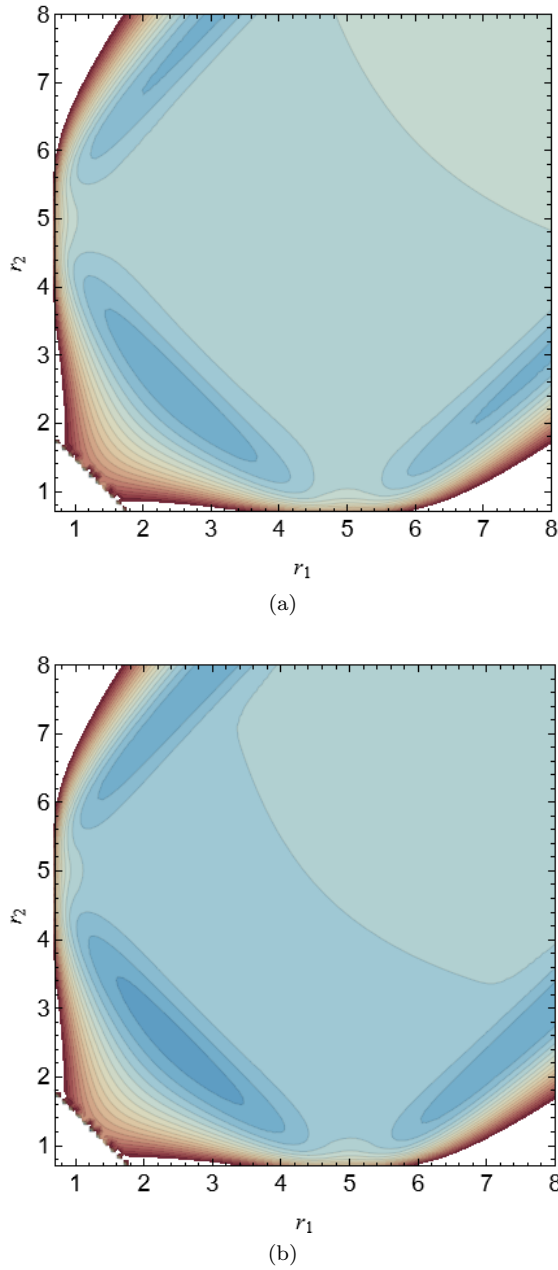


Figura 6: SEPNA del estado $2s^2$ para el átomo de helio ignorando (a) las atracciones electrón-núcleo y (b) adicionalmente la repulsión interelectrónica.

La FMC II proporciona información complementaria que permite un entendimiento más profundo del sistema. En la Figura 7a, se observa que la DM, dependiente funcionalmente de r_{12} , indica que la distancia más probable entre los electrones es de $\approx 4,8$ bohr. Esto es coherente con la desigualdad triangular y con el resultado obtenido en la optimización de r_{12e} ($= 5.02$).

La CEPNA presentada en Figura 7b evidencia que los electrones se comportan de manera análoga a los núcleos de una molécula diatómica. Así que nuestro método provee una formulación exacta del modelo del orbital molecular para estados doblemente excitados del He desa-

rollado por Feagin y Briggs [34, 35], el cual emplea la aproximación de Born-Oppenheimer.

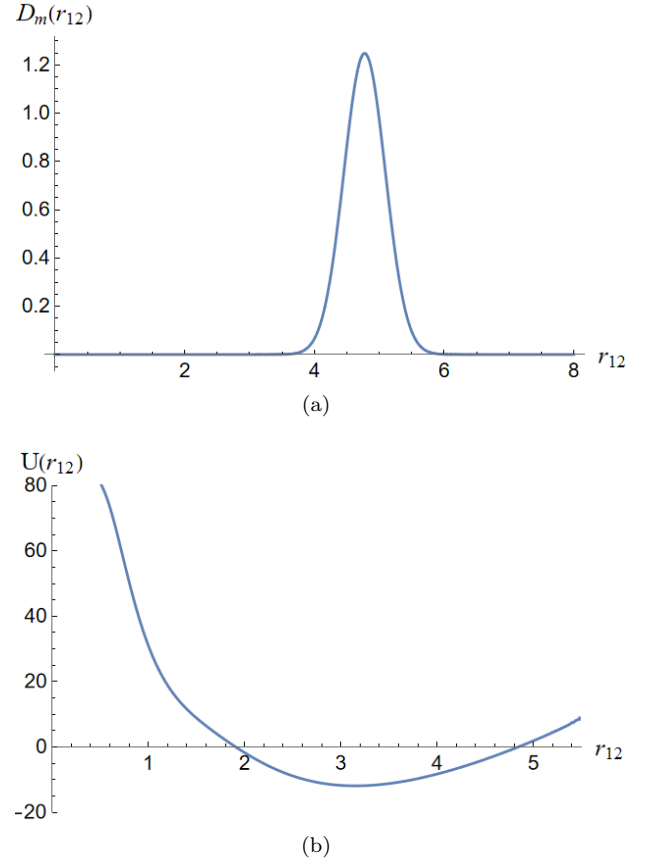


Figura 7: Resultados obtenidos con la FMC II para el estado doblemente excitado $2s^2$ del átomo de helio: (a) la DM en función de r_{12} y (b) la CEPNA en función de r_{12} .

Por otro lado, la FMC II produce una DC en función de r_1 y r_2 , dependiendo paraméricamente de r_{12} , la cual fue transformada a θ_{12} mediante la ley de cosenos para facilitar una interpretación más intuitiva de los resultados. En la Figura 8 se presenta la DC para diferentes valores de θ_{12} . En el caso de $\theta_{12} = \pi$ (Fig. 8a), se observa que, entre las configuraciones probables del sistema, se encuentran aquellas con un electrón interno y el otro externo, pero de mayor relevancia y que nos permite complementar análisis anteriores, es la configuración donde los dos electrones se encuentran en la misma órbita, a una distancia del núcleo cercana a la más probable obtenida con la DM de FMC I. Esto confirma la similitud del sistema con una molécula triatómica lineal. A medida que el ángulo entre los electrones disminuye (Fig. 8b-8d), las configuraciones con un electrón interno y otro externo se vuelven más probables, mientras que la probabilidad de encontrar ambos electrones en la misma órbita disminuye. Este comportamiento es consistente con la tendencia de los electrones a acomodarse de tal manera que las fuerzas repulsivas se reduzcan cuando están más

próximos entre sí. En estas configuraciones, el electrón interno está fuertemente ligado al núcleo, apantallando parcialmente la carga nuclear para el otro electrón. Como resultado, el electrón externo percibe una carga efectiva cercana a $+1$, pareciéndose al electrón del átomo de hidrógeno.

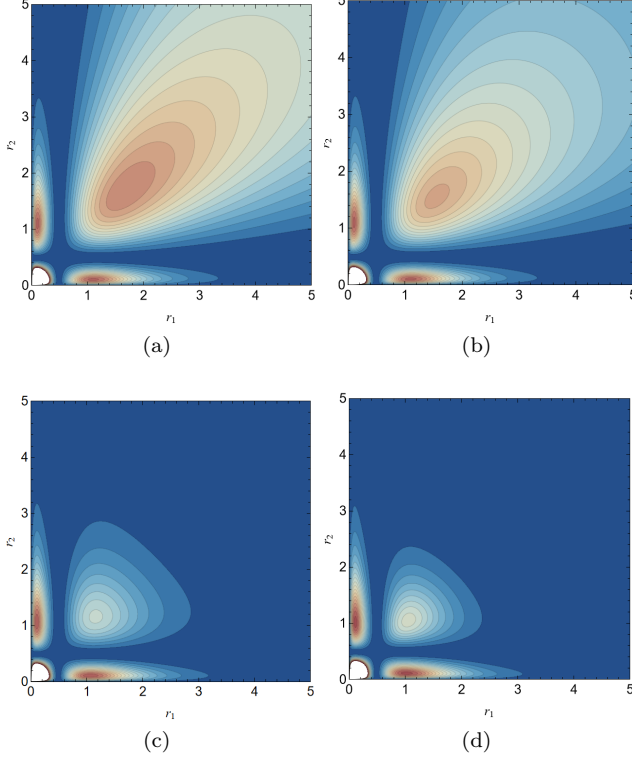


Figura 8: Gráficas de contorno de la DC obtenidas con la FMC II para el estado $2s^2$ del He en el plano $r_1 - r_2$ dado un valor de θ_{12} específico de (a) π , (b) $6\pi/7$, (c) $\pi/2$ y (d) $\pi/4$.

B. Átomo de H^-

Se ha encontrado que los iones negativos son particularmente sensibles a la correlación electrónica, lo cual es especialmente relevante en sus estados doblemente excitados. En estos estados, la interacción electrón-electrón dentro del par externo de electrones es del mismo orden de magnitud que la interacción electrón-núcleo. El ion negativo más simple es H^- , donde únicamente el estado fundamental está verdaderamente ligado [28, 43]. No existen estados simplemente excitados, pero se han identificado estados doblemente excitados que están embebidos en la parte continua del espectro del átomo de hidrógeno. Estos estados pueden detectarse como resonancias en colisiones electrón-hidrógeno o en la sección eficaz de fotodesprendimiento de H^- .

La SEPNA obtenida con la FMC I (Fig. 9) revela una superficie con características similares a las observadas en

el helio, pero con pozos poco profundos. La presencia de estos pozos sugiere la existencia de configuraciones cuasiligadas, lo que concuerda con la naturaleza resonante de los estados doblemente excitados de H^- . Estos estados, también llamados autoionizantes, no son estrictamente ligados, sino superposiciones de estados ligados y continuos debido a la interacción electrón-electrón. Como resultado, pueden desintegrarse espontáneamente mediante autoionización: un electrón decae a un estado ligado del hidrógeno mientras que el otro adquiere suficiente energía para escapar.

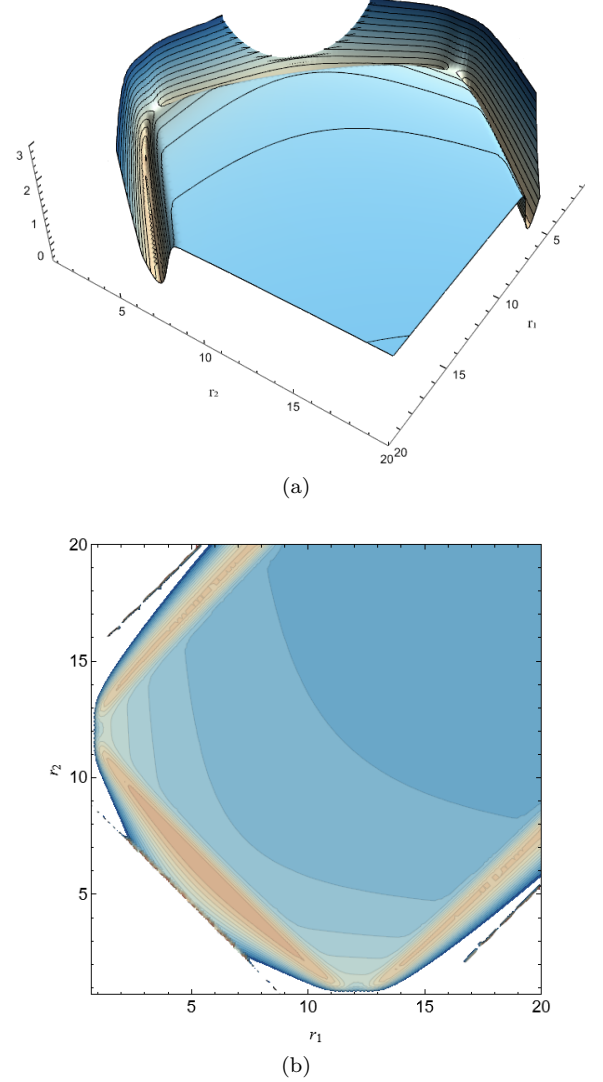


Figura 9: (a) SEPNA, $U(r_1, r_2)$, para el estado $2s^2$ del átomo de H^- . (b) Curvas de nivel de $U(r_1, r_2)$.

Además, aunque H^- y He difieren en sus espectros de excitación de un solo electrón, presentan una estructura análoga cuando ambos electrones están excitados. De hecho, los estados doblemente excitados de H^- pueden entenderse dentro de la misma familia de sistemas iso-electrónicos, como He y Li^+ , con diferencias determina-

das únicamente por la carga nuclear efectiva [44].

En la Figura 10 se muestra la DM obtenida con la FMC I para el H^- . Al igual que en el caso del helio, su máximo se encuentra en la diagonal, lo que corresponde a ambos electrones en la misma órbita. Sin embargo, para este sistema la distribución es más dispersa, y la distancia más probable para encontrar a los electrones es aproximadamente $r_1 = r_2 = 6.0$ Bohr. Esto se debe a que las atracciones electrón-núcleo en H^- son menos fuertes que en el helio. Incidentalmente, en estudios previos sobre H^- y helio en sus estados fundamentales [9, 15, 39], se encontró que H^- se caracteriza por una mayor dispersión y un desplazamiento hacia valores más grandes de la distancia más probable. En el estado $2s^2$ de H^- , esta diferencia se acentúa aún más

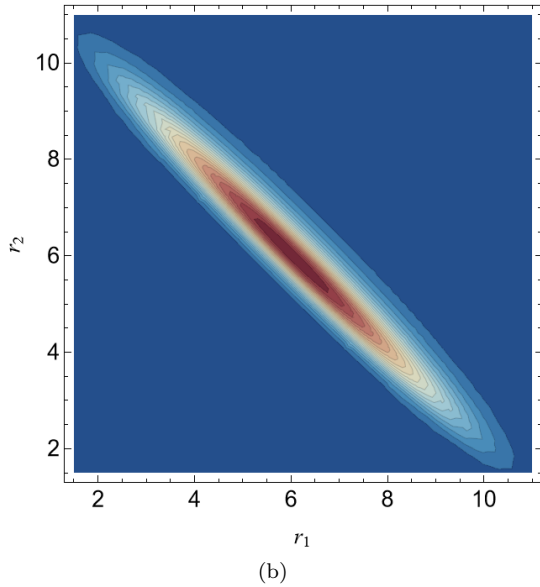
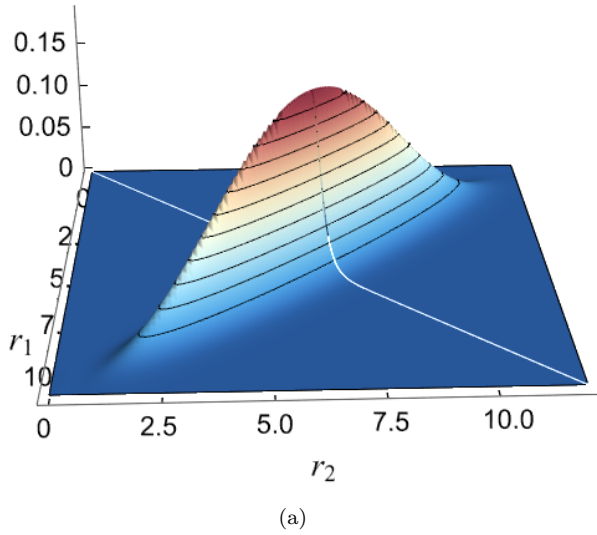


Figura 10: (a) Distribución de probabilidad marginal, $D_m(r_1, r_2)$, para el estado $2s^2$ del átomo de H^- . (b) Curvas de nivel de $D_m(r_1, r_2)$.

La DC (Fig. 11) exhibe un comportamiento similar al del He. En las distancias más probables de r_1 y r_2 , así como para distancias menores a éstas (curvas a y b), el ángulo más probable entre los electrones se concentra cerca de π . Conforme la distancia entre los electrones y el núcleo aumenta, las configuraciones dobladas comienzan a ganar relevancia para el sistema (curva c). Finalmente, cuando un electrón se encuentra a la distancia más probable del núcleo mientras que el otro está en una región en la que es poco probable hallarlo (curvas d y e), la distribución se desplaza hacia cero, sugiriendo la configuración de “planeta congelado”. Por lo tanto, para el estado $2s^2$ del H^- se observan comportamientos tipo molecular similares a los del He.

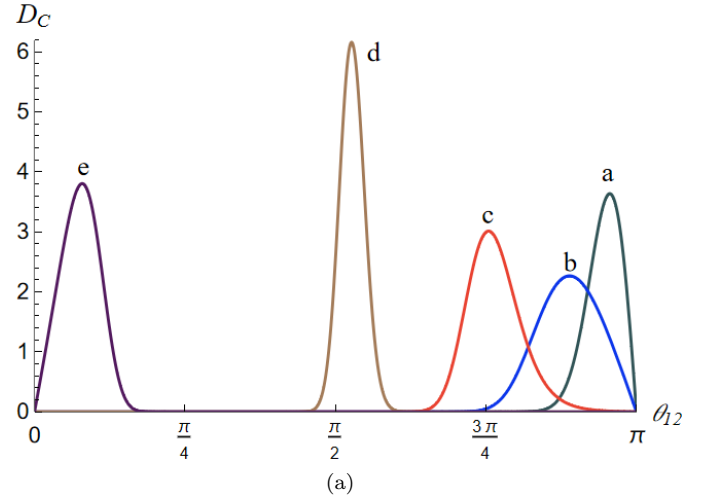


Figura 11: Distribución de probabilidad condicional, $D_c(\theta_{12})$, para el estado $2s^2$ del átomo de H^- evaluada en $r_1 = r_2 = 5.0$ bohr (curva a), $r_1 = r_2 = 6.0$ bohr (curva b), $r_1 = r_2 = 6.5$ bohr (curva c), $r_i = 6.0$, $r_j = 10$ bohr (curva d) y $r_i = 6.0$, $r_j = 18$ bohr (curva e).

En la Figura 12, la función de densidad de probabilidad para la posición relativa del electrón 2, dado un valor de r_1 fijo y con r_{12} expresado en términos de θ_{12} mediante la ley de cosenos, respalda lo discutido anteriormente en relación con los ángulos cercanos a π y a cero entre los electrones.

Mediante la FMC II, obtuvimos la curva DM dependiente funcionalmente de r_{12} (Figura 13a), la cual indica que la distancia más probable entre los electrones es de aproximadamente 12 Bohr. Esto es coherente con el rango probable determinado por la desigualdad triangular y con el parámetro optimizado r_{12e} ($=12.08$) obtenido. Además, este comportamiento y valor más probable son similares a los reportados por Lin en su gráfica de funciones de onda radiales de los estados de resonancia, donde el máximo se encuentra alrededor de 11 Bohr [43].

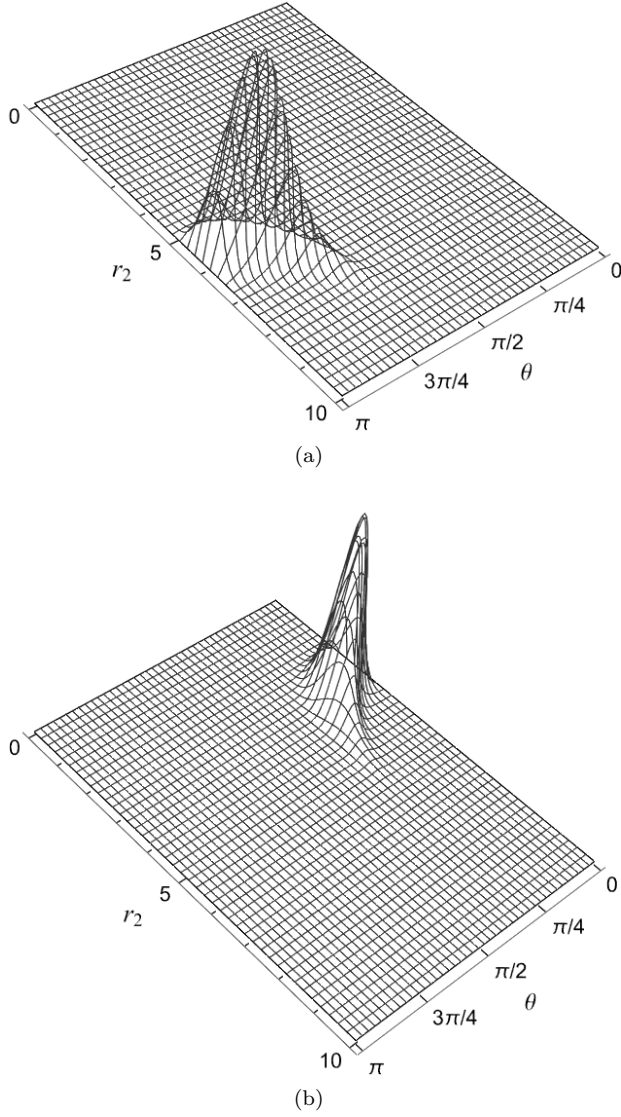


Figura 12: Función de densidad de probabilidad del átomo de H^- en el estado $2s^2$ en función de r_2 y θ_{12} , dado un valor de r_1 fijo. (a) 6.0 bohr y (b) 15 bohr.

Por otra parte, la CEPNA (Figura 13b), al igual que en el caso del He, presenta un comportamiento similar a la curva de energía potencial de Born-Oppenheimer de una molécula diatómica [45]. Además, cualitativamente coincide con los resultados obtenidos por Lin mediante coordenadas hiperesféricas [43], así como con los estudios de Feagin y Briggs que emplean la descripción de orbital molecular [34, 35].

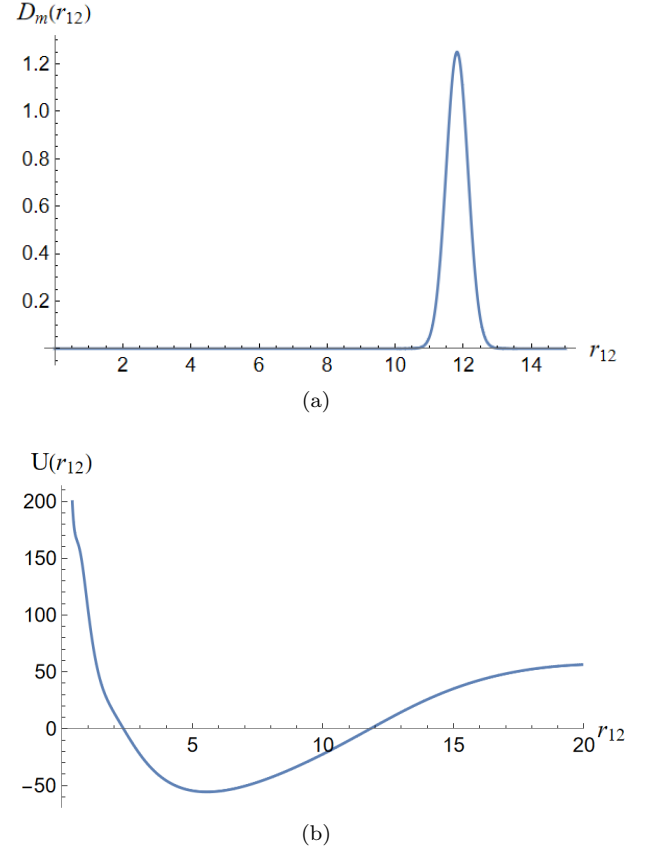


Figura 13: Resultados obtenidos con la FMC II para el estado $2s^2$ del átomo de H^- . (a) DM en función de r_{12} . (b) CEPNA en función de r_{12} .

En el caso de la DC para el H^- , se observa un patrón similar al exhibido por el He. Para un ángulo de π (Fig. 14a) entre los electrones, aunque la configuración con un electrón interno y el otro externo sigue siendo una disposición probable para el sistema, la configuración donde ambos electrones se encuentran en la misma órbita tiene la misma relevancia. Sin embargo, se aprecia una mayor dispersión en comparación con el He, lo cual se debe a la menor carga nuclear en el H^- , como se discutió anteriormente durante el análisis de la DM obtenida con FMC I. A medida que disminuye el ángulo entre los electrones (Fig. 14b-14d), las configuraciones con un electrón interno y otro externo adquieren mucho más relevancia, ya que proporcionan mayor estabilidad. Este comportamiento refleja la fuerte correlación angular que caracteriza a estos estados doblemente excitados [31, 37]. En estas configuraciones, el electrón más interno se encuentra a una distancia cercana a 1 Bohr, fuertemente ligado al núcleo, mientras que el electrón externo experimenta una carga nuclear efectiva reducida debido al apantallamiento. Este mecanismo minimiza la repulsión entre ambos electrones y es especialmente significativo en el H^- , donde la débil atracción nuclear (resultante de la presencia de un único protón) hace que esta configuración sea crucial para estabilizar al electrón adicional en el sistema.

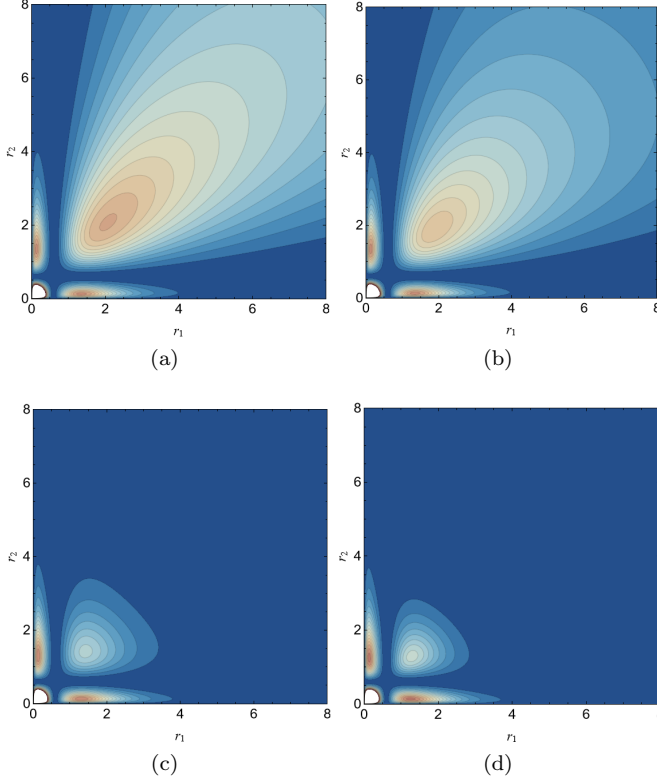


Figura 14: Gráficas de contorno de la DC, obtenidas con la FMC II, del estado $2s^2$ del H^- en el plano $r_1 - r_2$ dado un valor de θ_{12} específico. (a) π , (b) $7\pi/6$, (c) $\pi/2$ y (d) $\pi/4$.

IV. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La SEPNA, la DM y la DC que se obtienen a partir de la FMCII indican que el estado doblemente excitado nominalmente $2s^2$ en los sistemas He y H^- se comporta análogamente al estado fundamental rovibracional de una molécula triatómica lineal. Por otra parte, la CEPNA, la DM y la DC obtenidas a partir de la FMCII muestran que en el mencionado estado los dos electrones se comportan análogamente a los dos núcleos de una molécula diatómica.

Para futuros trabajos, sería valioso implementar funciones de onda no restringidas, es decir, aquellas que utilicen diferentes orbitales para cada electrón, y mejorar la descripción de la correlación electrónica. Presumiblemente, además de proporcionar resultados más exactos, esto permitiría observar el rompimiento de la simetría en la DM de la FMCII típica de los sistemas moleculares [15]. Además, sería interesante ampliar el estudio a otros sistemas, como Ps^- y Mu^- , donde el núcleo tiene una masa mucho menor, para dilucidar la influencia de dicha masa en el comportamiento. Adicionalmente, sería interesante

considerar otros estados doblemente excitados, por ejemplo, aquéllos que dan lugar a la configuración de planeta congelado [2, 5].

Finalmente, sería instructivo aplicar métricas de información cuántica, como la metodología propuesta por Sierra y Arce [46], basadas en las entropías de Shannon y de Fisher, para caracterizar de manera cuantitativa la localización de los electrones en estados doblemente excitados.

Apéndice A: Notebooks de Mathematica

Los notebooks de Mathematica desarrollados en este trabajo están disponibles en el repositorio de GitHub titulado *The Doubly Excited S States*. Este repositorio contiene las herramientas y recursos utilizados para implementar el modelo molecular exacto presentado en esta tesis.

Apéndice B: Gráficas complementarias

A continuación, se presentan las DCs obtenidas en estudios previos para el estado basal $1s^2$ del átomo de He [15, 16].

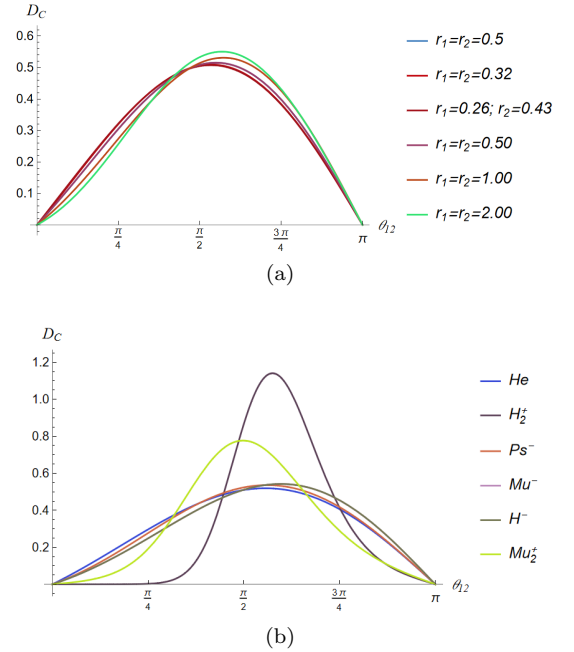


Figura 15: (a) DC del átomo de He en su estado basal para diferentes valores de r_1 y r_2 en bohr [16]. (b) DC para sistemas moleculares y atómicos evaluados en el valor más probable de su respectiva DM. Los datos específicos pueden consultarse en [15].

-
- [1] R. S. Berry, How good is niels bohr's atomic model?, *Contemporary Physics* **30**, 1 (1989).
- [2] M. E. Kellman and D. R. Herrick, Ro-vibrational collective interpretation of supermultiplet classifications of intrashell levels of two-electron atoms, *PHYSICAL REVIEW A* **22** (1980).
- [3] B. Cheng-Guang, The gentle collective internal oscillation in the ground state of four-valence-electron atoms the gentle collective internal oscillation in the ground state of four-valence-electron atoms*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **26**, 46714682 (1993).
- [4] A. Puente, L. Serra, and R. G. Nazmitdinov, Roto-vibrational spectrum and wigner crystallization in two-electron parabolic quantum dots, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **69**, 10.1103/PhysRevB.69.125315 (2004).
- [5] M. E. Kellman, Nonrigid systems in chemistry: A unified view, *International Journal of Quantum Chemistry* **65**, 399 (1997).
- [6] J. C. Slater, The structure of the helium atom. i, *Jeferson Physical Laboratory, Cambridge, Mass.* **13**, 423 (1927).
- [7] P. Jiang, S. Kar, and Y. Zhou, Doubly excited states of the hydrogen negative ion and helium atom in astrophysical plasmas, *Physics of Plasmas* **20**, 1 (2013).
- [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, *Universidad del Valle* (2019).
- [9] J. C. Valdes, L. D. Salas, and J. C. Arce, Rompimiento de la simetría, teoría exacta de un electrón y estructura del agujero de coulomb en átomos de dos electrones por medio de la factorización marginal-condicional, *Universidad del Valle*, 1 (2021).
- [10] D. R. Yarkony, Perspective on "some recent developments in the theory of molecular energy levels", *Theoretical Chemistry Accounts* **103**, 242 (2000).
- [11] B. T. Sutcliffe and R. G. Woolley, On the quantum theory of molecules, *Journal of Chemical Physics* **137**, 10.1063/1.4755287 (2012).
- [12] M. Hotokka, E. J. Brändas, J. Maruani, and G. Delgado-Barrio, *Advances in quantum methods and applications in chemistry, physics, and biology*, Springer 10.1007/978-3-319-01529-3 (2013).
- [13] R. G. Woolley, Quantum theory and molecular structure, *Advances in Physics* **25**, 27 (1976).
- [14] R. G. Woolley, Quantum theory and the molecular hypothesis, *Springer* (1979).
- [15] L. D. Salas, B. Zamora-Yusti, and J. C. Arce, Characterization of the continuous transition from atomic to molecular shape in the three-body coulomb system, *Physical Review A* **105**, 10.1103/PhysRevA.105.012808 (2022).
- [16] L. D. Salas and J. C. Arce, Potential energy surfaces in atomic structure: The role of coulomb correlation in the ground state of helium, *Physical Review A* **95**, 10.1103/PhysRevA.95.022502 (2017).
- [17] G. Hunter, Conditional probability amplitudes in wave mechanics, *International Journal of Quantum Chemistry* **IX**, 237 (1975).
- [18] N. I. Gidopoulos and E. K. U. Gross, Electronic non-adiabatic states, (2005).
- [19] A. Abedi, N. T. Maitra, and E. K. Gross, Exact factorization of the time-dependent electron-nuclear wave function, *Physical Review Letters* **105**, 10.1103/PhysRevLett.105.123002 (2010).
- [20] A. Abedi, N. T. Maitra, and E. K. Gross, Correlated electron-nuclear dynamics: Exact factorization of the molecular wavefunction, *Journal of Chemical Physics* **137**, 10.1063/1.4745836 (2012).
- [21] R. Lefebvre, Factorization and recomposition of molecular wave functions, *Journal of Chemical Physics* **145**, 10.1063/1.4963099 (2016).
- [22] A. W. Drake, *Fundamentals of applied probability theory*, McGraw-Hill Classic Textbook Reissue Series (1967).
- [23] N. I. Gidopoulos and E. K. Gross, Electronic non-adiabatic states: Towards a density functional theory beyond the born-oppenheimer approximation, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **372**, 10.1098/rsta.2013.0059 (2014).
- [24] V. P. Krainov, H. R. Reiss, and B. M. Smirnov, *Radiative Processes in Atomic Physics* (Springer US, 1997) pp. 269–272.
- [25] Z. Ding and G. Chen, Analysis and algorithms for the computation of the excited states of helium, *Journal of Computational and Applied Mathematics* **235**, 2041 (2011).
- [26] A. Burgers, D. Wintgen, and J.-M. Rost, Highly doubly excited s states of the helium atom, *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **28**, 316 (1995).
- [27] L. Lipsky and M. J. Conneely, Energy levels and classifications of doubly-excited states in two-electron systems with nuclear charge, $2 = 1, 2, 3, 4, 5$, below the $n = 2$ and $n = 3$ thresholds, *ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES*, 127 (1977).
- [28] A. Bürgers and E. Lindroth, Doubly excited states in the negative hydrogen ion, *Eur. Phys. J. D* **10**, 327 (2000).
- [29] 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**, 529 (1999).
- [30] F. M. H. Villars, The born-oppenheimer theory of nuclear rotations and vibrations, *Nuclear Physics* **473**, 539 (1987).
- [31] J. L. Krause and R. S. Berry, Electron correlation in the ground and low-lying excited states of alkaline earth atoms, *The Journal of Chemical Physics* **83**, 5153 (1985).
- [32] C. D. Lin, Radial and angular correlations of doubly excited electrons, *PHYSICAL REVIEW A* **25**, 76 (1982).
- [33] C. D. Lin, Correlations of excited electrons. the study of channels in hyperspherical coordinates, *PHYSICAL REVIEW A* **10**, 1986 (1974).
- [34] J. M. Feagin and J. S. Briggs, Molecular-orbital description of the states of two-electron systems, *PHYSICAL REVIEW A* **37**, 4599 (1988).
- [35] J. M. Feagin and J. S. Briggs, Molecular description of two-electron atoms, *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **57**, 984 (1986).
- [36] H.-J. Yuh, G. Ezra, P. Rehmus, and R. S. Berry, Electron correlation and kellman-herrick quantization in doubly excited helium, *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **47**,

- 497 (1981).
- [37] G. S. Ezra and R. S. Berry, Collective and independent-particle motion in doubly excited two-electron atoms, *PHYSICAL REVIEW A* **28**, 1974 (1983).
 - [38] J. E. Hunter and S. R. Berry, Projection of accurate configuration-interaction wave functions for He^{**} and the alkaline-earth-metal atoms onto simple rotor-vibrator wave functions, *PHYSICAL REVIEW A* **36**, 3042 (1987).
 - [39] N. M. Barraza, J. A. Clavijo, and G. Lopez, Application of the marginal-conditional factorization in hyperspherical coordinates to the atom-molecule transition in three-body coulomb systems, *Universidad del Valle*, 1 (2024).
 - [40] J. L. Krause and R. S. Berry, Electron correlation in alkaline-earth atoms, *PHYSICAL REVIEW A* **31**, 3502 (1985).
 - [41] P. Rehmus and R. S. BERRY, Visualization of electron correlation in a series of helium s states, *Chemical Physics* **38**, 257 (1979).
 - [42] P. Rehmus, M. E. Kellman, and R. S. BERRY, Spatial correlation of atomic electrons: He^{**} , *Chemical Physics* **31**, 239 (1978).
 - [43] C. D. Lin, Properties of resonance states in h, *PHYSICAL REVIEW A* **14**, 30 (1976).
 - [44] A. R. P. Rau, The negative ion of hydrogen, *J. Astrophys. Astr* **17**, 113 (1996).
 - [45] Y. K. Ho and J. Callaway, Supermultiplet structures of doubly excited states of h- below the $n=6$ hydrogen threshold, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **17**, L559 (1984).
 - [46] A. Sierra and J. Arce, Quantum entanglement and relative localization in three-particle coulomb systems, *Universidad del Valle*, 1 (2023).