

Optimización del método de Hartree-Fock para el átomo de helio empleando el método de propagación en espacio de fases de la función de onda electrónica

Juan Camilo Revelo Ospina

UNIVERSIDAD ICESI

FACULTAD DE INGENIERIA, DISEÑO Y CIENCIAS APLICADAS

Química con énfasis en bioquímica

Cali, Valle del Cauca

2024

Optimización del método de Hartree-Fock para el átomo de helio empleando el método de propagación en espacio de fases de la función de onda electrónica

Juan Camilo Revelo Ospina

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICA CON ENFÁSIS EN  
BIOQUÍMICA

Carlos Alberto Arango Mambuscay Ph.D

Cali, Valle del Cauca

2024

## AVAL PARA LA ENTREGA DE PDG II

**Firma del asesor:**



---

Carlos A. Arango

**Firma del asesor 2, Co-asesor o Co-asesor académico (si aplica):**

---

Nombre del Asesor 2 (si aplica)

**Firma del estudiante 1:**



---

Nombre del Estudiante

**Firma del estudiante 2 (si aplica)**

---

Nombre del estudiante 2 (si aplica)

## 1. Resumen

El problema de tres cuerpos ha sido muy utilizado en física para describir modelos que constan de 3 elementos que interaccionan entre sí, pueden ser tres planetas o tres partículas, tales como un núcleo y dos electrones. Los métodos del calculo variacional muestran tener resultados prometedores para el átomo de helio que posee estas características. Sin embargo, emplean aproximaciones y se requiere de encontrar nuevos métodos para poder aproximarse a la energía teórica de este átomo. Encontramos que con una optimización del método de Hartree-Fock por medio del espacio de fases se logró hallar una mejor energía, esto gracias a la eficiencia de calculo que posee el programa Wolfram Mathematica, logrando de esta manera superar el límite de Hartree-Fock en menos iteraciones. Finalmente, se estudiaron dos modelos para este átomo donde, en primer lugar se logró parametrizar el ángulo y la distancia del segundo electrón. La energía encontrada con ese modelo se aproximó en un 0.00447% de error comparado con el valor experimental. El segundo modelo se denominó partícula en un anillo, el cual consiste en tener el núcleo y el primer electrón fijos mientras que el segundo electrón órbita alrededor del primer electrón, en donde se varía la distancia entre los electrones (término de correlación) y a partir de el se encontraron las funciones de onda para los casos donde el electrón pasa cerca del núcleo hasta orbitar cerca del otro electrón. Esto permitió comprobar y predecir cómo se comportan estas partículas para el átomo de helio.

## 2. Palabras clave

Espacio de fases, helio, optimización, Wolfram Mathematica, Hartree-Fock, calculo variacional.

## 3. Introducción

El problema de tres cuerpos ha sido de gran interés en la mecánica cuántica en el último siglo, pues, no hay un método que dé una solución exacta de estos sistemas, además de que analíticamente resulta imposible considerar todos los parámetros como ángulos, distancias, coordenadas, velocidad y posición<sup>1</sup>. Para solucionar algo por el estilo debería de congelar el sistema en el tiempo, cosa que no puede ocurrir en la vida real. Es por esto que se ha recurrido al desarrollo de métodos aproximados que permiten dar una solución muy cercana al real. Un ejemplo muy práctico como el átomo de helio, dado

que su sistema está compuesto por un núcleo y dos electrones<sup>2</sup>. La ecuación de Schrodinger para este caso colapsa en el momento en que se incluye el hamiltoniano de la energía cinética de los dos electrones, pues, estos poseen una repulsión que no puede ser incluida en la ecuación diferencial. Por suerte, los métodos aproximados como el Hartree-Fock o la teoría de perturbaciones permiten dar una solución cercana, la forma con la que se mide estos parámetros es con la energía dado que ya se conoce la energía experimental de este átomo. Se espera que con este trabajo se pueda brindar un nuevo método que permita acercarse a la energía experimental para el helio.

La ecuación de Schrodinger es una ecuación diferencial de segundo orden que describe las funciones de onda de un sistema cuántico. Posee parámetros del sistema como la energía cinética y potencial ofreciendo de esta manera una información probabilística de la posición de la partícula<sup>3</sup>. Hay dos formas de esta ecuación, la dependiente del tiempo (ecuación 1) y la independiente del tiempo (ecuación 2). La primera es una forma aproximada de incluir la variable tiempo a sistemas cuánticos, permitiendo que de esta forma se pueda estudiar cómo cambia el estado cuántico de una partícula con el tiempo<sup>4</sup>. Por otro lado, la ecuación independiente del tiempo se emplea cuando el hamiltoniano (ecuación 3) del sistema no depende del tiempo, es decir, aplica para sistemas estacionarios. Este Hamiltoniano, permite calcular la energía total del sistema<sup>5</sup> y por ende se puede extraer información sobre los estados permitidos que posee la partícula.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H \psi \quad (1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(x)\psi = E\psi \quad (2)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|r_2 - r_1|} \right) \quad (3)$$

Ahora bien, para resolver sistemas más complejos como lo es el problema de los tres cuerpos en cuántica se debe recurrir a soluciones brindadas con el cálculo variacional. Son métodos que brindan una buena aproximación para resolver esta clase de problemas, pues toman una función de ensayo o aproximada y la comienzan a refinar mediante iteraciones. El límite de estos métodos comienza cuando la función de onda no mejora cuando se le aplique el método que se requiera utilizar<sup>6</sup>. Dentro del cálculo variacional

encontramos el método de Hartree-Fock y la teoría de perturbaciones<sup>7</sup> que son de gran interés, dado que se han aplicado a la solución del helio.

El método de Hartree-Fock realiza la siguiente aproximación: cada electrón pertenece a un átomo hidrogenoide, es decir, un sistema de un átomo y un solo electrón emplea dos funciones de onda separables, es decir, se divide en la parte nuclear y en la electrónica<sup>8</sup>. Permitiendo de este modo que se obtenga una solución a partir de dos ecuaciones diferenciales de primer orden (una para cada electrón)(ecuación 4). El método a grandes rasgos consiste en intercambiar la función de onda que se encuentra a partir de la inicial. Esto quiere decir, que de manera iterativa el sistema encuentra una nueva función y mediante estas la energía va mejorando. El límite de Hartree-Fock se encuentra luego de 16 iteraciones que es donde brinda la mínima energía del método (tabla 1). Es importante destacar que este método no considera la interacción de los electrones, pues, estos aparecen como partículas aisladas que en la realidad comparten un espacio donde no es tan repulsivo, a esto se le conoce como correlación electrónica.

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1)\psi(r_2) \quad (4)$$

La teoría de perturbaciones toma el término de repulsión de Coulomb, convirtiendo de esta manera a la ecuación de Schrodinger, donde esta repulsión es electrón-electrón y como se mencionó anteriormente se considera también como correlación que perturba al hamiltoniano de la ecuación diferencial (ecuación 5), el cual se puede resolver exactamente<sup>9</sup>. A este hamiltoniano se le conoce de orden cero. Este método consiste en ir sumando términos al hamiltoniano del modo que cada termino posee una etiqueta característica. Mediante cada perturbación, o bien mejora del hamiltoniano de la ecuación diferencial la energía del sistema va disminuyendo, de tal forma que el método solo requiere 3 perturbaciones para alcanzar casi exactamente a la energía experimental del helio.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \quad (5)$$

Ahora bien, el método de propagación en espacio de fases es esencialmente un gráfico de trayectorias<sup>10</sup>, tal y como se puede ver en la figura. Se pueden interpretar cómo

evoluciona el sistema, pero para fines de este proyecto serán funciones de onda ( $\psi$ ) con respecto a su derivada( $\varphi$ ).

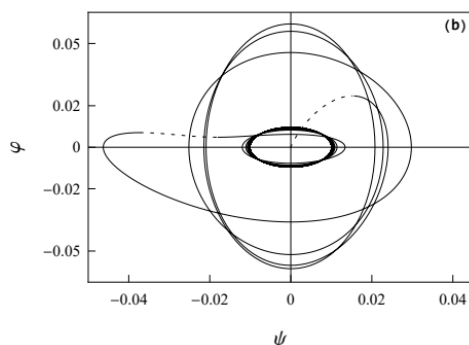


Figura 1. Espacio de fases de las trayectorias para las vibraciones de los estados propios de la molécula de  $H_2$ <sup>15</sup>.

El método explicado anteriormente parte haciendo uso de una función de onda ya conocida como lo es la 1s del helio (ver ecuación 6) (recordemos que este método emplea el mismo principio de Hartree-Fock), luego, el sistema brinda nuevas funciones de onda que se pueden resolver para la energía. De este modo, se puede observar cómo van mejorando estas a lo largo de las iteraciones.

$$\psi(1s) = 2 e^{-2r} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad (6)$$

Para realizar estos cálculos se debe emplear programas especializados que agilizan y permiten solucionar este tipo de problemas, es por ello que para este trabajo se empleará el programa Wolfram Mathematica, el cual posee un lenguaje propio para poder emplear las funciones de este<sup>11</sup>. Para resolver el sistema por medio de este programa se emplearán las siguientes funciones del programa<sup>12</sup>:

- Integrate: permite calcular integrales.
- D: permite calcular derivadas.
- If: permite realizar condiciones.
- Table: muestra los resultados en un listado en forma de tabla.
- Flatten: aplana listas anidadas.
- While: evalúa primero el *test*, luego *body*, repetivamente hasta que *test* primero no de verdadero.

- Interpolation: construye una interpolación de los datos de la función dada.
- Sum: evalúa sumas con un límite inferior y superior para una función dada.
- ListPlot: grafica puntos de una función dada.
- ParametricPlot: genera una gráfica paramétrica de una curva  $x$  y  $y$  con coordenadas  $f_x$  y  $f_y$  en función de  $u$ .

Cómo se mencionó anteriormente, el método de Hartree-Fock presenta un número de iteraciones, el problema se presenta cuando toca realizar todo un esquema matemático para resolver una sola iteración, lo que conlleva a su vez a evaluar numerosos criterios para la selección de la mejor función de onda. En vista de toda esta robustez se necesita realizar una automatización que permita al sistema que en un solo input pueda realizar todos estos procesos, maximizando con el desempeño de los cálculos y reduciendo el tiempo invertido en cada iteración. Por lo tanto, una iteración es la repetición de un bloque de código en un número de veces específico hasta que la condición indicada se cumpla, es decir, facilita el procesamiento de grandes cantidades de datos o cálculos en un solo input<sup>13</sup>.

Por lo tanto, se plantean el siguiente objetivo general y específicos:

- Objetivo general:
  - Demostrar que el método de propagación en el espacio de fases de la función de onda electrónica permite obtener la energía aproximada para el átomo de helio dada por el método de Hartree-Fock.
- Objetivos específicos:
  - Sistematizar el método de espacio de fases empleando la función “While” de Wolfram Mathematica.
  - Encontrar los estados propios del átomo de helio parametrizando el ángulo y distancia del segundo electrón.

#### 4. Metodología

A continuación se muestran en las figuras 2, 3 y 4 los modelos empleados durante el proyecto.

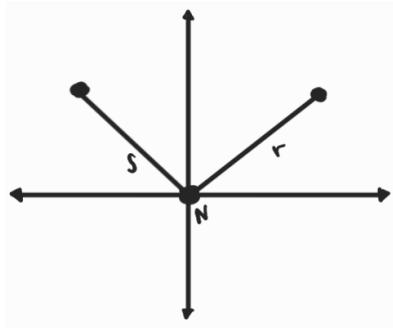


Figura 2. Modelo del átomo de helio para el método iterativo.

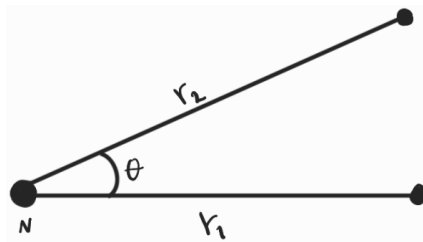


Figura 3. Segundo modelo para el átomo de helio.

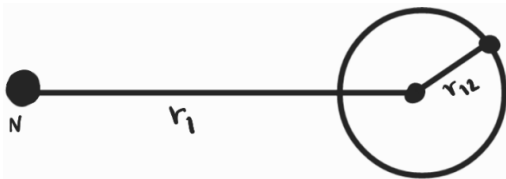


Figura 4. Modelo de partícula en un anillo.

### 1. Método iterativo.

Para comenzar a solucionar nuestro problema, primero tenemos que definir en el sistema las funciones que vamos a emplear. En primer lugar, debemos asignar un variable a la función  $\psi_1$  del átomo de helio en unidades atómicas (ecuación 6):

$$\psi_1[0] = \left(\frac{2^3}{\pi}\right)^{1/2} \text{Exp}[-2r]$$

Donde  $\psi_1[0]$  corresponde a la primera función de onda que entrará al método iterativo.

Luego, debemos comprobar que la función de onda se encuentre normalizada, esto para conservar la probabilidad que permite comparar diferentes funciones de onda<sup>14</sup>. Para ello

empleamos la ecuación 7 que nos permitirá encontrar la energía atractiva de esta función de onda:

$$16\pi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty r^2 s^2 \Psi_1(0) \Psi_2(0) \left( -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial(\Psi_1(0)\Psi_2(0))}{\partial r} \right) - \frac{2\Psi_1(0)\Psi_2(0)}{r} \right. \\ \left. - \frac{1}{2s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left( s^2 \frac{\partial(\Psi_1(0)\Psi_2(0))}{\partial s} \right) - \frac{2\Psi_1(0)\Psi_2(0)}{s} \right) dr ds \quad (7)$$

Donde  $s$  y  $r$  son las distancias del primer y segundo electrón respectivamente. De esta integral se obtiene un valor de **-4**.

Ahora, encontramos la energía teniendo en cuenta los potenciales repulsivos electrón-electrón (ecuación 8)

$$16\pi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty r^2 s^2 \Psi_1(0) \Psi_2(0) \left( -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial(\Psi_1(0)\Psi_2(0))}{\partial r} \right) - \frac{2\Psi_1(0)\Psi_2(0)}{r} \right. \\ \left. - \frac{1}{2s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left( s^2 \frac{\partial(\Psi_1(0)\Psi_2(0))}{\partial s} \right) - \frac{2\Psi_1(0)\Psi_2(0)}{s} \right) dr ds \\ + 8\pi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty r^2 s^2 \Psi_1(0)^2 \Psi_2(0)^2 \left( \frac{2}{r} \Theta(r-s) + \frac{2}{s} \Theta(s-r) \right) dr ds \quad (8)$$

Obteniendo de esta forma un valor de **-2.75**. Esta energía corresponde a la del orbital 1s del helio sin considerar el término de correlación.

Una vez hemos comprobado que la función 1s se resuelve correctamente, pasamos al diseño del método iterativo. Donde se emplea la función While para poder iterar las funciones de onda correspondientes a los dos electrones.

En primer lugar, se definen las condiciones para comenzar la iteración como se muestra a continuación:


```
xmin = 1. × 10-10;
xmax = 50. + xmin;
Nx = 1000.;
Δx =  $\frac{x_{\max} - x_{\min}}{N_x}$ ;
xarray = Table[xmin + i * Δx, {i, 0, Nx}];
```

Donde,  $xmin$  y  $xmax$  es la distancia mínima y máxima que se empleará en el método.  $N$  es el número de cálculos por iteración y  $\Delta x$  representa la variación de la distancia entre el número de cálculos que se realizarán.

Posteriormente, se debe calcular el potencial efectivo del primer electrón y a partir de este se encuentra el del segundo electrón como se observa a continuación:

```
Veff [ 1 ] = ParallelTable[
  {s, 2. π Δx Sum[r^2 ψ1 [ 0 ]^2 If[r > s, 2./r, 2./s] /. {r → xarray[[i]]}, {i, 1, Nx + 1} ]},
  {s, xmin, xmax, 0.1} ];
```

```
Veffi [ 1 ] = Interpolation [ Veff [ 1 ] ]
```

```
InterpolatingFunction[  Domain: {{1. × 10-10, 50}} Output: scalar ]
```

Con este potencial ya se puede encontrar el segundo orbital correspondiente al segundo electrón mediante el cálculo que incluye el primer electrón empleado las ecuación 6. El código empleado en el desarrollo de las iteraciones se encuentra en los anexos.

Cuando se encuentra la segunda función de onda para el segundo electrón luego de la primera iteración, se emplean nuevamente las ecuaciones 7 y 8 para encontrar la energía. Este procedimiento se vuelve a realizar, pero, ahora se toma la función de onda que se acaba de encontrar, se halla su potencial efectivo y vuelve a entrar en método iterativo para encontrar la tercera función de onda.

## 2. Funciones de onda para los estados propios del segundo electrón.

### Segundo modelo:

Para esquematizar el sistema se debe fijar el núcleo en el eje de coordenadas, además de mantener constante la distancia del primer electrón. Para el segundo electrón se debe variar tanto el ángulo como la distancia a la que se aproxima al núcleo y al igual que en la metodología del numeral anterior, se debe definir la función del orbital 1s (ecuación 6) como punto de partida. Luego integramos esa función en el rango de 0 a  $\pi$ , ya que, se encuentra en coordenadas esféricas polares (ecuación 9).

$$\int_0^\pi \psi_1[0]^2 r^2 \sin(\theta) d\theta \quad (9)$$

Donde  $r^2 \sin(\theta)$  es el jacobiano correspondiente al sistema y  $\theta$  es el ángulo con respecto al primer electrón.

Luego calculamos la derivada de la ecuación 9 con respecto a  $r$  (ecuación 10)

$$\frac{d}{dr} \left( \frac{16e^{-4r} r^2}{\pi} \right) = 0 \quad (10)$$

Definimos las condiciones del cálculo:

$$x_{min} = 10^{-6}, x_{max} = 20$$

Donde  $x_{min}$  y  $x_{max}$  es la distancia mínima y máxima que tomará el segundo electrón.

Planteamos las condiciones iniciales para resolver la ecuación diferencial:

$$ic = \{\psi(x_{min}) = 1, \phi(x_{min}) = 0.\}$$

Donde  $\psi$  es la función de onda y  $\phi$  su primera derivada.

Por lo tanto, nuestra ecuación de Schrodinger independiente del tiempo queda de la siguiente manera (ecuación 11):

$$\frac{-1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} [\psi(r)] \right) - \frac{\psi(r)}{r} + \frac{\psi(r)}{\sqrt{r^2 + s^2 - 2rs \cos(\theta)}} = \epsilon \psi(r) \quad (11)$$

Siendo  $-\frac{\psi(r)}{r}$  el potencial atractivo,  $\frac{\psi(r)}{\sqrt{r^2 + s^2 - 2rs \cos(\theta)}}$  el potencial repulsivo que presentan los dos electrones.

Se definen los parámetros para la solución de la ecuación diferencial:

$$r_{min} = 0.00001; r_{max} = 5.00001; \Delta r = 0.1;$$

$$\theta_{min} = \pi / 100000; \theta_{max} = \pi - \pi / 100000;$$

$$\Delta \theta = \frac{\theta_{max} - \theta_{min}}{30.};$$

$$\epsilon_{min} = -2.;$$

$$\epsilon_{max} = 0;$$

$$\Delta \epsilon = 0.005;$$

Donde  $r_{min}$  y  $r_{max}$  son las distancias mínimas y máximas que tomará el segundo electrón,  $\theta_{min}$  y  $\theta_{max}$  son los ángulos mínimos y máximos que tomará el segundo electrón,  $\mathcal{E}_{min}$  y  $\mathcal{E}_{max}$  es el rango de energías mínimo y máximo en el que se realizará el cálculo.

Ahora, se resuelve la ecuación diferencial teniendo en cuenta todos los parámetros mencionados anteriormente (ver anexos) y a partir de la tabla de datos obtenida se analiza en un diagrama de contornos donde se observa cómo cambia el potencial a medida que se aproxima el segundo electrón.

La solución o bien la tabla de resultados obtenida mejora considerablemente cuando se tiene en cuenta la distancia del primer electrón máxima. Obteniendo de esta manera un diagrama de contorno con más resolución (ver figura 5).

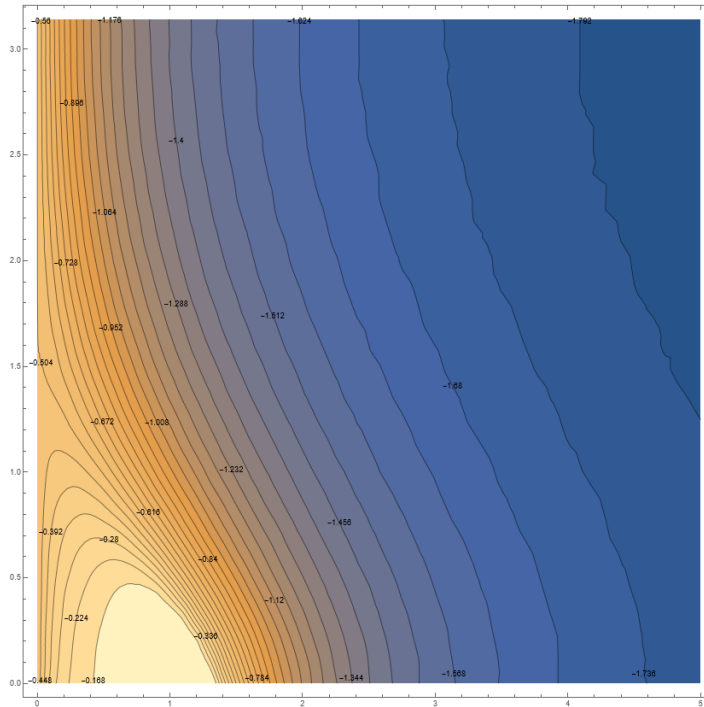


Figura 5. Diagrama de superficie del potencial (ángulo ( $\theta$ ) vs distancia  $r_2$ ).

Para encontrar el valor de energía, se requiere realizar una interpolación de los datos obtenidos en la solución anteriormente mencionada en la integral de la ecuación 12.

$$\mathcal{E} = \frac{\int_{r_{min}}^{r_{max}} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} r^2 \sin(\theta) \Psi_1[0]^2 \left( f_{xy}[r, \theta] - \frac{1}{r} \right) d\theta dr}{\int_{r_{min}}^{r_{max}} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \Psi_1[0]^2 \sin(\theta) r^2 d\theta dr} \quad (12)$$

Donde  $r^2 \sin(\theta)$  es el jacobiano del sistema,  $f_{xy}[r, \theta]$  es la interpolación de los datos que se encontraron a partir de la ecuación 11 (ver anexos).

Obteniendo de esta manera un valor de energía de **-2.916**.

### 3. partícula en un anillo.

Para este sistema se tiene en cuenta el término de correlación y la distancia del segundo electrón ya no es de interés, pues este electrón se encuentra orbitando alrededor del primer electrón que mantiene una posición fija al igual que el núcleo durante el cálculo (ver figura 4). El potencial de este sistema está determinado por la ecuación 13.

$$\mathcal{V} = \frac{1}{r_{12}} - \frac{2}{\sqrt{r_1^2 + r_{12}^2 + 2r_1r_{12} \cos(\theta)}} \quad (13)$$

Donde  $r_{12}$  es la distancia que separa el primer y el segundo electrón, o bien, el término de correlación,  $r_1$  es la distancia del primer electrón con respecto al núcleo.

Para encontrar las funciones se necesita definir las condiciones de distancia y rango de energía. Los casos que se analizaron para este proyecto fue variar la distancia desde 0.1 a 0.9, manteniendo el núcleo fijo a una distancia de 1.

Ahora bien, para realizar el scan de las energías para la distancia  $r_{12} = 0.1$  se empleó la ecuación 14.

$$\mathcal{E}_{\text{list}} = \text{Table}$$

$$\left[ i, \{i, \text{energyrange}[[1]], \text{energyrange}[[2]], \frac{\text{Differences}[\text{energyrange}][[1]]}{100}\} \right] \quad (14)$$

Donde  $\text{energyrange} [[1]]$  y  $\text{energyrange} [[2]]$  es el mínimo y el máximo del potencial.

Ahora, se requiere resolver la ecuación Schrodinger teniendo en cuenta el potencial de la ecuación 13 y el  $\mathcal{E}_{\text{list}}$  de la ecuación 14. Para ello, se deben definir dos condiciones iniciales (una para la función de onda y otra para su derivada) así como se empleó en la ecuación 15.

$$\text{sol} = \text{Table}[\{\mathcal{E}_0, \text{NDSolveValue}[\{\Psi'[\theta] == \Phi[\theta], \Phi'[\theta] == -2r_{12}(\mathcal{E} - \mathcal{V})\Psi[\theta], \Psi[0] == \cos(0), \Phi[0] == \sin(0)\} /. \{r_1 \rightarrow r_{102}, r_{12} \rightarrow r_{1202}, \mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}_0\}, \{\Psi[\theta], \Phi[\theta]\}, \{\theta, 0, 2\pi\}], \{\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_{\text{list}}\}] \quad (15)$$

Donde NDSolveValue es una función de Wolfram para resolver numéricamente ecuaciones diferenciales,  $\Phi[0]$ , es la primera derivada de  $\Psi[0]$ .  $r_{102}$  es una notación que se empleó para poder cambiar los valores de  $r_1$  que para todos los casos se mantuvo constante,  $r_{1202}$  es una notación empleada para tomar diferentes valores de  $r_{12}$  que para este caso es de 0.1.

Luego de tener este conjunto de soluciones, se requiere graficar para observar el comportamiento de la función de onda a medida que se varía la energía. En este punto se elige un rango donde la energía converja tanto positiva como negativamente. Esto con la finalidad de lograr tener una simetría en la función de onda.

En primer lugar podemos observar en la figura 6 cómo varía el signo de la función de onda de la siguiente manera:

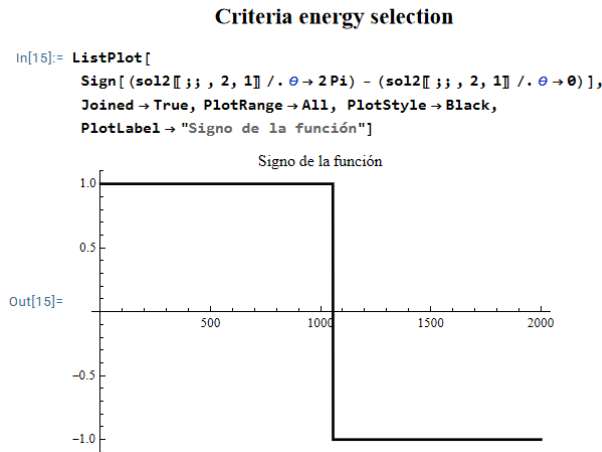


Figura 6. Signo de la función de onda.

Posteriormente podemos manipular la energía para observar en que puntos la energía cambia de signo (ver figura 7).

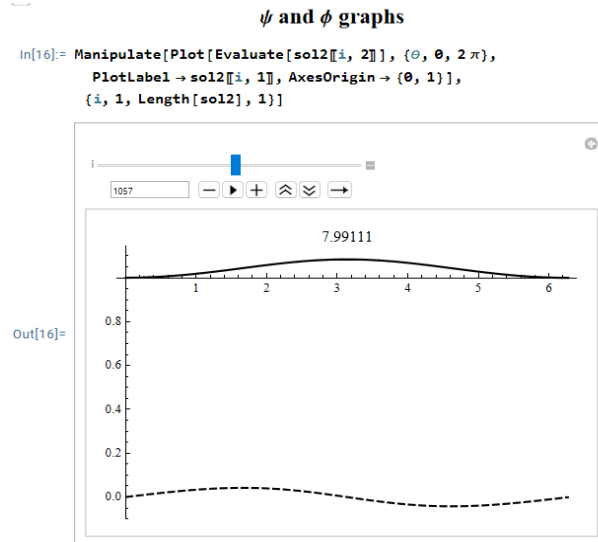


Figura 7. Función de onda (línea continua) y su primera derivada (línea punteada).

Posteriormente, seleccionamos la función de onda que sea simétrica (si la función arranca en 1 debe terminar en 1) (ver figura 8).

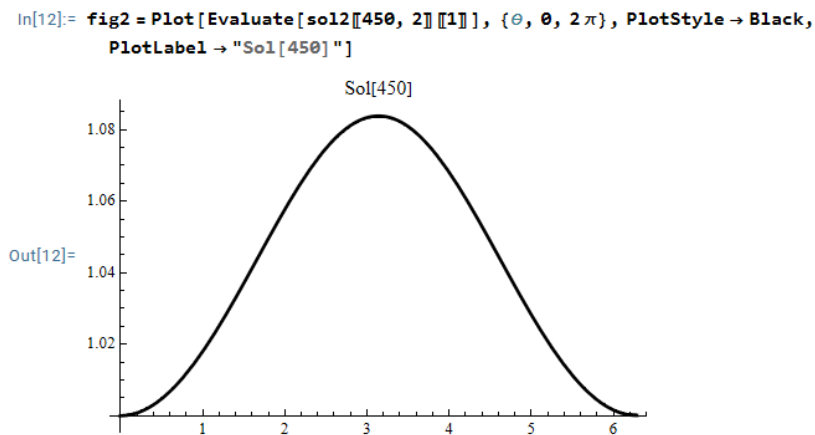


Figura 8. Función de onda simétrica.

Ahora, normalizamos la función de onda. Para ello se empleó la ecuación 16.

$$n = NIntegrate \left[ \text{sol}[[450,2]][[1]]^2, \theta, 0, 2\pi \right] \quad (16)$$

Donde  $n$  es la constante de normalización, la cual tuvo un valor de 6.813.

Luego, esta constante de normalización se emplea en la ecuación 17.

$$fn = NIntegrate \left[ \left( \frac{\text{sol2}[[450, 2]][[1]]}{\sqrt{n2}} \right)^2, \theta, 0, 2\pi \right] \quad (17)$$

Donde,  $fn$  es la función normalizada.

Resultando de esta manera (ver figura 9):

```
In[20]:= fig22 = Plot[Evaluate[ $\frac{\text{sol2}[[450, 2]][[1]]}{\sqrt{n2}}$  - a], { $\theta$ ,  $\theta$ , 2  $\pi$ },
PlotStyle -> Gray, PlotLabel -> "sol[450] normalizada"]
```

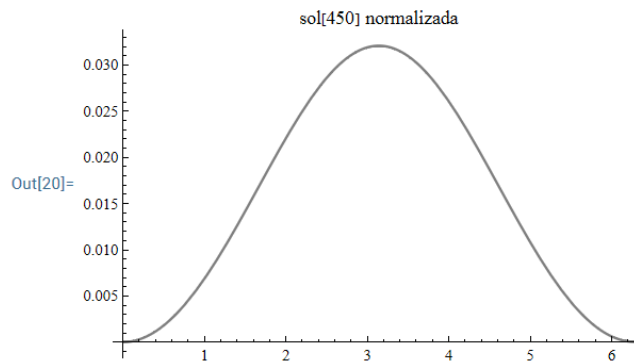


Figura 9. Función de onda normalizada.

Como se puede observar la escala de la gráfica ya es comparable (ver figura 10):

```
In[21]:= p2 = GraphicsRow[{fig2, fig22}]
```

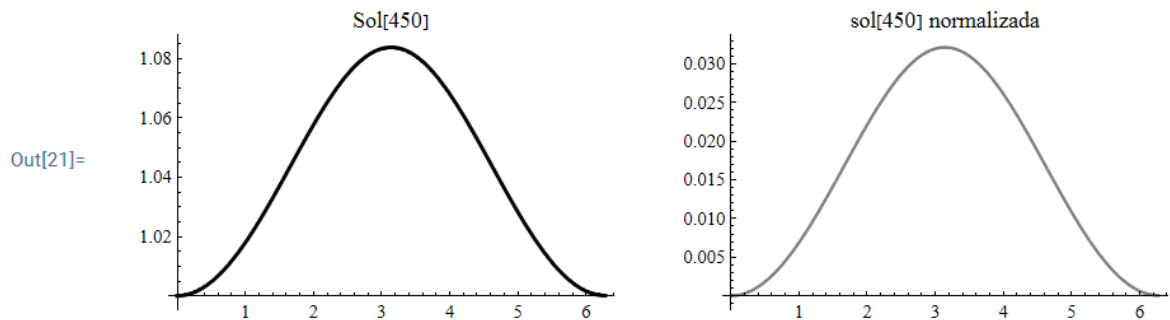


Figura 10. Comparación entre la función de onda con la normalizada.

Esto se realizó para los demás casos, y de esta manera se logró analizar cómo se comportaba el segundo electrón a medida que lo acercábamos al primer electrón (ver anexos).

## 5. Resultados y discusión

### Método iterativo:

El método iterativo llevado a cabo ha obtenido prometedores resultados debido a que se alcanzó el límite de Hartree-Fock a lo largo de cinco iteraciones obteniendo una energía de -2.8650, en contraste al método del cálculo variacional que obtiene una energía de -2.8617 en 16 iteraciones. Este resultado muestra la eficacia y eficiencia del método iterativo realizado en el programa Wolfram Mathematica.

Observando la figura 11 podemos ver cómo fue mejorando la energía durante las 5 iteraciones.

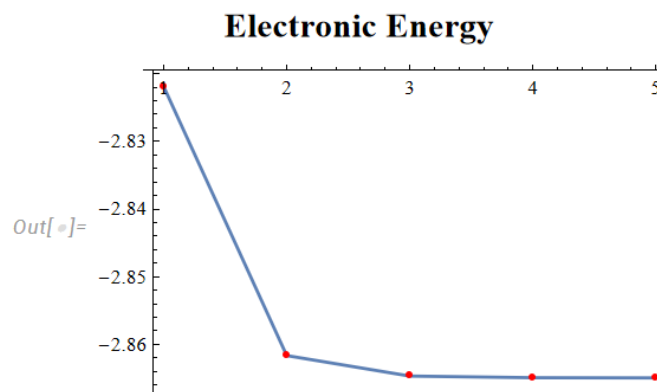


Figura 11. Evolución de la energía con respecto al número de iteraciones.

Como se menciona en la introducción, el método de Hartree-Fock requiere de conocimientos matemáticos para poder replicar sus resultados, mientras que este método iterativo resulta ser más intuitivo a la vez que es más eficiente, ya que, se pueden correr una gran cantidad de cálculos por minuto y de manera casi que automática al brindar un input que pueda realizar bucles y condicionales.

### Segundo modelo:

El sistema muestra una mejor aproximación que el método anterior, donde el primer electrón en una iteración se deja a una distancia constante ( $r_1$ ) mientras que el segundo electrón se aproxima por medio de todos los ángulos posibles. La energía obtenida mediante este modelo es de -2.91632. Siendo de esta manera mucho mejor que la energía obtenida por el método iterativo.

Es importante aclarar que, este modelo asume que el segundo electrón se aproxima al núcleo en diferentes ángulos. Por lo que, hay algunos ángulos y distancias que permiten tener una atracción más efectiva que otras. En la figura 5, podemos observar que el eje y corresponde al ángulo y el eje x a la distancia del segundo electrón con respecto al segundo electrón. Las zonas anaranjadas representan una fuerte repulsión entre los electrones, mientras que las regiones de color azul muestran una atracción efectiva entre estos.

### Tercer modelo:

La partícula en un anillo ha mostrado resultados prometedores en términos de sus funciones de onda (figura 12) que pueden predecir el comportamiento del sistema, estas funciones muestran cómo su forma va cambiando a medida que el segundo electrón se está aproximando al núcleo. A distancias grandes con respecto al primer electrón, el segundo electrón orbita más cerca del núcleo, lo que localiza más al electrón, mientras que a distancias pequeñas con respecto al primer electrón, hay mas repulsión, lo que a su vez hace que la probabilidad de encontrar al electrón en ese espacio sea menor.

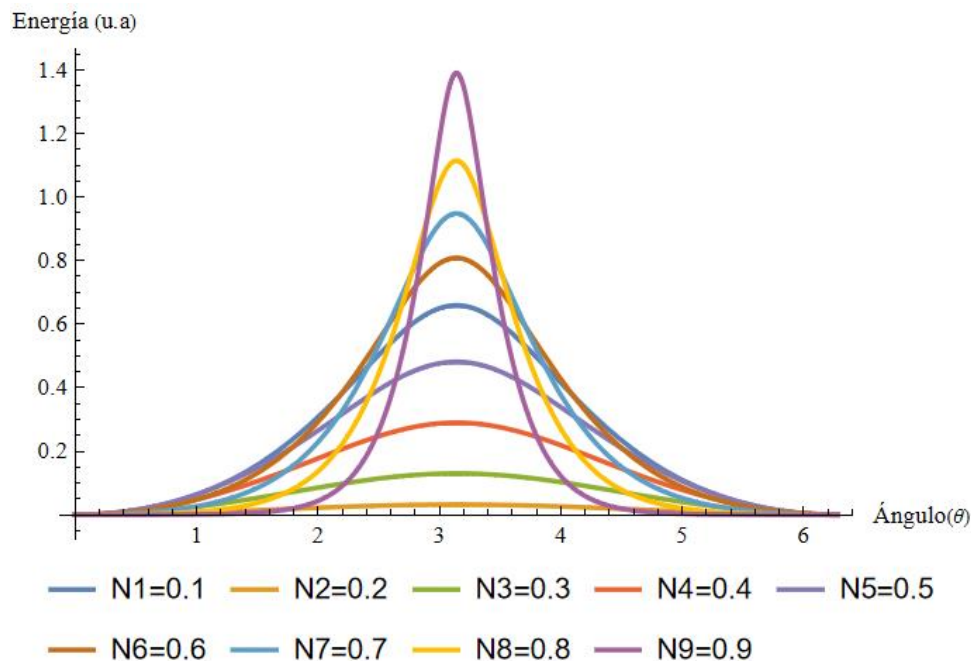


Figura 12. Evolución de las funciones de onda para el estado fundamental de la partícula en un anillo.

Por lo anterior, al observar la figura 12, se puede notar cómo N1 se encuentra más esparcida en el espacio, que, a diferencia de N9, donde la función de onda se encuentra más alta y con menos amplitud que las demás. Es importante mencionar que todas las funciones de onda se centran aproximadamente en  $\pi$ , que convirtiéndolo a grados son  $180^\circ$ . Lugar donde el segundo electrón se encuentra entre el núcleo y el primer electrón según la figura 4. Esto, sumado a la distancia permite decir que el sistema se comporta según lo esperado, es decir, que a distancias más cercanas al núcleo y a un ángulo de  $180^\circ$  la probabilidad de encontrar el segundo electrón es mayor.

Es importante mencionar que este modelo se trabajó mediante análisis de divergencias, es decir, manualmente se determinaba que función de onda es mejor al mejorara el rango de energía, donde, la función de onda divergía hacia arriba o hacia abajo. Se cree que es la principal fuente de error al momento de normalizar las funciones. Puesto que estas deberían de ser 1 y como se puede observar en la figura 12, algunas están por debajo y otras se encontrar por arriba de este valor.

En la tabla 1 se muestran los modelos analizados y sus respectivos resultados de energía obtenidos para el átomo de helio.

Tabla 1. Porcentaje de error de la energía encontrada de los modelos empleados con respecto a la experimental (-2.9033).

<b>Modelo</b>	<b>Energía</b>	<b>% error</b>
Optimización de Hartree-Fock en espacio de fases.	-2.8649	1.32
Núcleo fijo, primer electrón fijo variando la distancia y ángulo del segundo electrón.	-2.9163	0.45

## 6. Conclusiones

Los modelos analizados durante este proyecto permitieron profundizar más en el problema de 3 cuerpos, además de proponer tipos de soluciones a esta clase de sistemas asociados a átomos. El método iterativo mostró ser más eficiente que el método de Hartree-Fock al obtener una energía más cercana a la teórica además de reducir el número

de iteraciones para llegar al límite del método. El segundo modelo, permitió observar los estados propios del sistema, pudiéndose representar en el diagrama de superficies, a la vez que logró tener una energía muy cercana a la teórica. Finalmente, el modelo de la partícula en un anillo permitió observar cómo se comportan las funciones de onda en medida que se cambiaban las distancias entre los electrones, introduciendo de esta manera el término de correlación en las funciones de onda.

## 7. Agradecimientos

Este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo incondicional del profesor Juan Sebastián Molano, que gracias a su paciencia, dedicación y motivación no hubiera podido afrontar este reto.

Al profesor Carlos Arango, por permitirme explorar junto a él este proyecto, además de guiarme correctamente para cumplir los objetivos.

## 8. Referencias

- [1] Ma, Z.-Q., & Dai, A.-Y. (1999). Quantum Three-Body Problem.
- [2] Gowers, Timothy, Barrow-Green, June, Leader, & Imre. (n.d.). The Princeton Companion to Mathematics.
- [3] Johnson, L. (2019, diciembre 5). Schrodinger's equation: Explained & how to use it. Sciencing; Leaf Group. <https://sciencing.com/schrodingers-equation-explained-how-to-use-it-13722578.html>
- [4] Fernández, G. (2009, octubre 23). Ecuación de Schödinger dependiente del tiempo. Quimicafisica.com. <https://www.quimicafisica.com/principios-y-postulados/ecuacion-de-schoedinger-dependiente-del-tiempo.html>
- [5] Schrödinger, Erwin (diciembre de 1926). «An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules». *Phys. Rev.* (en inglés) 28 (6): 1049-1070).
- [6] Celeste, R., da Costa, H. F. M., da Silva, A. B. F., & Trsic, M. (1991). On the helium ground-state Hartree-Fock energy (Vol. 183).
- [7] Borghi, R. (2018). The variational method in quantum mechanics: An elementary introduction. *European Journal of Physics*, 39(3). <https://doi.org/10.1088/1361-6404/aaafd9>
- [8] Magaña Vsevolodovna, R. I. (n.d.). Método variacional para átomos de muchos electrones.

- [9] McQuarrie, D. A. (Donald A. (2008). Quantum chemistry. University Science Books. Chapter 8.
- [10] Rundle, R. P., & Everitt, M. J. (2021). Overview of the Phase Space Formulation of Quantum Mechanics with Application to Quantum Technologies. In *Advanced Quantum Technologies* (Vol. 4, Issue 6). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/qute.202100016>
- [11] Schmied, R. (2014). Using Mathematica for Quantum Mechanics: A Student's Manual. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-7588-0>
- [12] Variables y funciones. Variables & Functions | Mathematica & Wolfram Language for Math Students-Fast Intro. <https://www.wolfram.com/language/fast-introduction-for-math-students/es/variables-and-functions/>
- [13] Watt, S. M. (n.d.). *A Technique for Generic Iteration and Its Optimization*.
- [14] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. and Lalöe, F; Quantum Mechanics, 2 volúmenes, Wiley-VCH, New York.
- [15] Molano, J. S., & Arango, C. A. (2020). Phase-space propagation and stability analysis of the 1-dimensional Schrödinger equation for finding bound and resonance states of rotationally excited H<sub>2</sub>. <http://arxiv.org/abs/2006.00095>

## 9. Anexos.

A continuación se encuentran uno link vinculado a una carpeta de OneDrive, donde se encontrarán los cálculos realizados en formato PDF para que de esta manera se pueda observar cómo fue realizada cada metodología.

[Anexos](#)