

# **Determinación de la energía del estado base de átomos y moléculas sencillas utilizando el método de escalamiento**

## **Determination of the energy of the base state of atoms and simple molecules using the scaling method**

Dámaso Octavio Ochoa Landín <sup>a, b, \*</sup>, Ramona Oneyda Barrera Nieblas <sup>a</sup>, Francisco Arteaga García <sup>a</sup>



Ciencia de ingeniería mecánica (CIMC)

## Determinación de la energía del estado base de átomos y moléculas sencillas utilizando el método de escalamiento

### Determination of the energy of the base state of atoms and simple molecules using the scaling method

Dámaso Octavio Ochoa Landín <sup>a, b, \*</sup>, Ramona Oneyda Barrera Nieblas <sup>a</sup>, Francisco Arteaga García <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Carrera de T.S.U e Ingeniería Mecánica, Universidad Tecnológica de Hermosillo, Boulevard de los Seris Final, Parque Industrial Hermosillo, C.P. 83299 Hermosillo, Sonora, México.

<sup>b</sup> Departamento de Metal-Mecánica, Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Hermosillo, Ave. Tecnológico S/N, Col. Sahuaro, C.P. 83170 Hermosillo, Sonora, México.

Correo electrónico: [doctavio21@gmail.com](mailto:doctavio21@gmail.com)

(Recibido: 14 de sep. 2018; Aceptado: 23 de nov. 2018; Publicado: 30 de abr. 2021)

#### RESUMEN

En este trabajo se utilizan las ecuaciones para un sistema de  $N$  – electrones en la aproximación de Hartree - Fock, mismas a las que aplicamos los cuatro pasos de escalamiento, primero generalizar el problema a  $D$  dimensiones, en un segundo paso transformar aun espacio convenientemente escalado para quitar la dependencia genérica de  $D$  de la cantidad que se determinará, en tercer lugar evaluar la cantidad escalada a uno o más valores de  $D$ , tales como  $D \rightarrow \infty$  y por ultimo obtener una aproximación para  $D = 3$ , con el propósito de determinar la energía del estado base de átomos y moléculas sencillas.

**Palabras clave:** Método de escalamiento, Gaussian, Energía de estado base, distancia radial.

#### ABSTRACT

In this work, the equations for an  $N$  - electron system are used in the Hartree - Fock approach, same to which we apply the four scaling steps, first generalize the problem to  $D$  dimensions, in a second step transform even conveniently scaled space to remove the generic dependence on  $D$  from the quantity to be determined, thirdly evaluate the quantity scaled to one or more values of  $D$ , such as  $D \rightarrow \infty$  and finally obtain an approximation for  $D = 3$ , in order to determine the energy of the base state of atoms and simple molecules.

**Keywords:** Scaling method, Gaussian, Base state energy, radial distance.

#### 1. Introducción

A finales del siglo XIX fue medido con gran precisión el espectro del hidrógeno atómico y su interpretación fue confusa. En 1885 el profesor Johannes Balmer desarrollo una fórmula empírica para las longitudes de onda de las líneas espectrales del hidrógeno atómico. La fórmula que el profesor Balmer propuso es:

$$\frac{1}{\lambda} = 0.01097 \left[ \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right] \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

En 1990, basado en estudios anteriores sobre las leyes de radiación de una cavidad, debido a Kirchoff, Wien y Raylhiegh principalmente, Max Planck propuso que la energía irradiada por una cavidad no procedía a través de una corriente continua, sino que se emitía y absorbía en paquetes de energía (quantas)

y que era por lo tanto intermitente y discontinua, definida por la siguiente ecuación:

$$E = nhv \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

En este contexto el físico danés Neils Bohr, propuso un modelo en que el electrón gira alrededor del núcleo y además presento dos postulados audaces:

- 1) **El postulado de los estados estacionarios:** El átomo puede existir durante mucho tiempo sin irradiar energía en cualquiera de los estados estacionarios de energía bien definida.
- 2) **Postulado de la frecuencia:** El átomo puede emitir o absorber energía (paquetes de energía) únicamente cuando el átomo cambia de uno de sus estados estacionarios a otro.

La teoría de Bohr fue sorprendentemente exitosa en el análisis de las radiaciones emitidas por el átomo de hidrógeno (fórmula de Balmer). Motivado por este éxito Bohr ya pensaba en algunas configuraciones para diferentes moléculas como se observa en la siguiente figura.

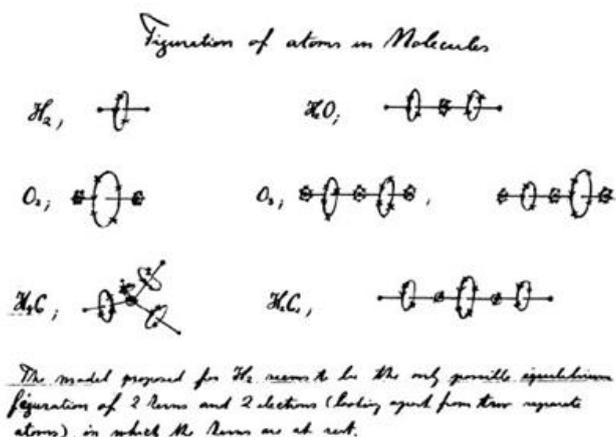


Fig. 1 Configuración de átomos y moléculas según Bohr.

Sin embargo, la teoría de Bohr no proporcionó información para comprender como forma el átomo de hidrógeno enlaces moleculares con otros átomos. Por esta y otras fallas el modelo de Bohr fue abandonado.

En 1926, el físico austriaco Edwin Schrödinger presentó su famosa ecuación para estudiar el comportamiento de los electrones y otras partículas. La ecuación de Schrödinger se puede resolver analíticamente para algunos casos y en otros se puede

utilizar un método aproximado como es la teoría de la perturbación y el método de Hartree – Fock.

Tomar la dimensión del espacio como una variable se ha convertido en una costumbre útil en mecánica estadística, Teoría de campos y óptica cuántica, a menudo la solución se obtiene en el límite cuando el valor de  $D \rightarrow \infty$ .

Gracias a los trabajos de Dudley R. Herschbach entre otros, los diversos métodos de escalamiento dimensional ahora disponibles implican típicamente cuatro pasos:

- 1) Generalizar el problema a dimensiones D.
- 2) Transformar a un espacio convenientemente escalado para remover la mayor D-dependencia genérica de la cantidad que se determina.
- 3) Evaluar la cantidad reducida en uno o más valores de D espaciales tales como  $D \rightarrow \infty$ , donde el cálculo resulta fácil.
- 4) Obtener una aproximación para  $D=3$ , relacionándola con los D-valores espaciales, generalmente por alguna interpolación o procedimiento de interpolación.

## 2. Fundamentos Teóricos

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es una ecuación de eigenvalores. En la notación de Dirac toma la siguiente forma.

$$H|\Psi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha |\Psi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

Dónde el Hamiltoniano (H) es un operador Hermitiano y por tal razón los eigenvalores ( $\varepsilon_\alpha$ ) son reales y el número infinito de eigenfunciones  $|\Psi_\alpha\rangle$  que satisfacen la ecuación (1), son ortonormales. En la representación  $\{|\vec{r}\rangle\}$  tenemos:

$$\langle \vec{r} | H | \Psi_\alpha \rangle = \varepsilon_\alpha \langle \vec{r} | \Psi_\alpha \rangle \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

Dónde:

$$\varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2 \dots$$

Para un sistema formado por N–electrones y M–núcleos, la ecuación de Shrodinger (2) en unidades atómicas es:

$$\left[ -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{iA} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{AB} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \Psi_\alpha(\vec{r}) = \varepsilon_\alpha \Psi_\alpha(\vec{r}) \quad (3)$$

En la ecuación (3),  $M_A$  es razón de masa de los núcleos “A” la masa de un electrón,  $Z_A$  es el número atómico de los núcleos “A” y  $Z_B$  es el número atómico de los núcleos “B”. El primer término de la ecuación (3) es el operador para la energía cinética de los electrones, el segundo término es la energía cinética de los núcleos, el tercer término representa la atracción coulombiana entre los electrones y el núcleo, el cuarto y quinto término representan la repulsión entre electrones y entre núcleos respectivamente.

Puesto que los núcleos son más pesados que los electrones, para una buena aproximación uno puede considerar que los electrones se están moviendo en el campo de núcleos fijos (aproximación de Born–Oppenheimer). Dentro de esta aproximación, el segundo término de la ecuación (3) la energía cinética de los núcleos puede ser despreciada y la repulsión entre núcleos (quinto término de la ecuación (3)) puede ser considerado constante. En este contexto el Hamiltoniano (H) está formado por un Hamiltoniano electrónico  $H_{elect}$  y un término constante que es la repulsión entre núcleos.

$$H = H_{elect} + \sum_{AB} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4)$$

Donde el Hamiltoniano electrónico está dado por la siguiente expresión:

$$H_{elect} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{iA} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

Recordando que cualquier constante adicionada a un operador, únicamente adiciona al operador un eigenvalor (una constante) y no tiene efecto sobre las eigenfunciones. Al sustituir la ecuación (4) en la ecuación (2), tenemos:

$$\left\langle \vec{r} \left| H_{elect} + \sum_{AB} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right| \Psi_{alect} \right\rangle = \left( \varepsilon_\alpha + \sum_{AB} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \langle \vec{r} | \Psi_{alect} \rangle \quad (6)$$

Aplicando el operador obtenemos:

$$\left[ -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{iA} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{AB} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \Psi_{alect}(\vec{r}) = \left( \varepsilon_{alect} + \sum_{AB} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \Psi_{alect}(\vec{r}) \quad (7)$$

Una solución a la ecuación de Shrodinger (7), que involucra el Hamiltoniano electrónico es la función de onda:

$$\Psi_{alect} = \Psi_{alect}(\{r_i\}, \{R_A\}) \quad (8)$$

La cual describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas electrónicas y paramétricas y de las coordenadas nucleares, al igual que la energía de los electrones:

$$\varepsilon_{alect} = \varepsilon_{alect}(\{R_A\}) \quad (9)$$

La energía total para los núcleos fijos es:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{alect} + \sum_{AB} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (10)$$

Cuando se aplica la ecuación (7) al átomo de hidrógeno, obtenemos:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right] \Psi_{alect}(\vec{r}) = \varepsilon_{alect} \Psi_{alect}(\vec{r}) \quad (11)$$

Donde el Laplaciano en coordenadas esféricas es:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (12)$$

La dependencia angular del Laplaciano, está contenida enteramente en el operador  $L^2$  (cuadrado del momento angular).

El Hamiltoniano electrónico descrito por la ecuación (5), depende únicamente de las coordenadas espaciales del electrón. Para poder describir completamente un electrón, es necesario especificar su espín<sup>4</sup>. Esto se logra introduciendo dos funciones spin:

$$|\alpha\rangle \equiv \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \text{y} \quad |\beta\rangle \equiv \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Correspondiendo respectivamente a spin hacia arriba y spin hacia abajo. El conjunto  $\{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$  formado por estas dos funciones es completo y las funciones son ortogonales:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = \int dw \alpha^*(w) \alpha(w) = \int dw \beta^*(w) \beta(w) = 1 \quad (13)$$

En este formalismo un electrón se describe no únicamente por las tres componentes espaciales de  $\vec{r}$  sino también por una coordenada spin  $w$ . Estas cuatro coordenadas se denotan por  $x\{\vec{r},w\}$ , donde  $x$  indica ambas coordenadas (espacio y spin).

La ecuación de onda para N electrones no solo debe satisfacer la ecuación de Schrödinger (1) sino también debe ser antisimétrica (principio de exclusión de Pauling) con respecto al intercambio de coordenadas:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (14)$$

Para cumplir con el principio de exclusión la función de onda para N electrones debe tener la siguiente forma:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_n (-1)^n \phi_n \{ \chi_i(x_1), \chi_j(x_2), \dots, \chi_k(x_N) \} \quad (15)$$

Donde el factor  $N!^{-1/2}$ , es un factor de normalización.

El estado base llamado estado base variacional Hartree Fock, se representa de la siguiente manera:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1(x_1), \dots, \chi_N(x_N)\rangle \quad (16)$$

La energía del estado base la podemos escribir como:

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_i \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_{i,j} \langle \chi_i | r_{ij}^{-1} | \chi_j \rangle \langle \chi_j | \Psi_0 \rangle \quad (17)$$

Donde el primer término de la ecuación (17) representa las variables dinámicas que dependen únicamente de la posición o momento del electrón en cuestión y el segundo término representa la interacción coulombiana. La ecuación (17) se puede escribir en función del spin orbital:

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \quad (18)$$

Dónde:

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle &= |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N\rangle \\ \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle &= \int dx_1 \chi_a^*(x_1) h(x_1) \chi_a(x_1) \\ \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle &= \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(x_1) \chi_b^*(x_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \chi_a(x_1) \chi_b(x_2) \end{aligned}$$

Los mejores spines orbitales de acuerdo con el principio variacional, son aquellos minimizan la energía electrónica:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \quad (19)$$

Cuando en un mismo orbital espacial tenemos dos electrones con spin opuesto, se dice que el spin orbital es restringido de capa cerrada. Un conjunto de spin orbital restringido tiene la siguiente forma:

$$\chi_i = \psi_i(r) \alpha(\omega) = \psi_i(r) \quad (20a)$$

$$\chi_i = \psi_i(r) \beta(\omega) = \bar{\psi}_i(r) \quad (20b)$$

Por lo tanto, el estado base restringido de capa cerrada se puede escribir

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \dots \psi_a \bar{\psi}_a \dots \psi_{N/2} \bar{\psi}_{N/2}\rangle \quad (21)$$

Para el determinante de capa cerrada la energía de capa cerrada es:

$$E_0 = 2 \sum_a \langle \psi_a | h | \psi_a \rangle + \sum_a \sum_b 2 \langle \psi_a \psi_a | \psi_b \psi_b \rangle - \langle \psi_a \psi_b | \psi_b \psi_a \rangle \quad (22)$$

Dónde:

$$\begin{aligned} \langle \psi_a | h | \psi_a \rangle &= \int dr_1 \psi_a^* \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A1}} \right) \psi_a \\ \langle \psi_a \psi_a | \psi_b \psi_b \rangle &= \int dr_1 dr_2 \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) \\ \langle \psi_a \psi_b | \psi_b \psi_a \rangle &= \int dr_1 dr_2 \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) \end{aligned}$$

### 3. Escalamiento

En este trabajo utilizaremos la ecuación (22) que corresponde a la energía del estado base y aplicaremos el método de escalamiento con el propósito de determinar la energía de dicho estado. Para llevar a cabo el escalamiento aplicaremos los pasos mencionados en la introducción, que son:

1. Generalizar el problema a D dimensiones
2. Transformar a un espacio convenientemente escalado para quitar la dependencia genérica principal de D, de la cantidad que se determinara
3. Evaluar la cantidad escalada a uno o más valores de D, tales como  $D \rightarrow \infty$

El Laplaciano en D dimensiones podemos escribir este en función del cuadrado del momento angular:

$$\nabla_D^2 = \frac{1}{r^{D-1}} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{D-1} \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] - \frac{L_{D-1}^2}{r^2} \quad (23)$$

Dónde el cuadrado del momento angular está dado por:

$$L_{D-1}^2 = -\frac{1}{\sin^{k-1}\theta_k} \frac{\partial}{\partial\theta_k} \left( \sin^{k-1}\theta_k \frac{\partial}{\partial\theta_k} \right) + \frac{L_{k-1}^2}{\sin^2\theta_k} \quad (24)$$

Dónde  $k=1,2,\dots,D-1$  y los ángulos se definen en una manera jerarquizada con el rango  $0 \leq \theta_1 \leq 2\pi$  y  $0 \leq \theta_k \leq \pi$ .

Sustituyendo la ecuación (24) en (23), obtenemos:

$$\nabla_D^2 = \frac{1}{r^{D-1}} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{D-1} \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{1}{r^2 \sin^{k-1}\theta_k} \frac{\partial}{\partial\theta_k} \left( \sin^{k-1}\theta_k \frac{\partial}{\partial\theta_k} \right) - \frac{L_{k-1}^2}{r^2 \sin^2\theta_k} \quad (25)$$

$k=1,2,3,\dots,D-1$

#### 4. Estudio de átomos de Hidrógeno, Helio, Litio, Berilio, Boro y Carbono

En esta sección realizaremos el estudio a los átomos de los 6 primeros elementos de la tabla periódica: Hidrogeno(H), Helio(He), Litio(Li), Berilio(Be), Boro(B) y Carbono(C).

##### 4.1 Átomo de Hidrógeno ( $Z_A = 1$ )

Como el átomo de hidrógeno tiene un solo electrón, la ecuación de la energía del estado base (22) se reduce a

$$E_o = (\psi_1 | h | \psi_1) \quad (26)$$

Escribiendo la ecuación (26) en D dimensiones, tenemos:

$$E_D = (\psi_D | h_D | \psi_D) \quad (27)$$

Dónde:

$$h_D = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^{D-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{D-1} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L_{D-1}^2}{2r^2} - \frac{Z_A}{r} \quad (28)$$

Donde como ya se mencionó con anterioridad:

$$L_{D-1}^2 = -\frac{1}{\sin^{k-1}\theta_k} \frac{\partial}{\partial\theta_k} \left( \sin^{k-1}\theta_k \frac{\partial}{\partial\theta_k} \right) + \frac{L_{k-1}^2}{\sin^2\theta_k} \quad (29)$$

Y la función de onda puede separarse en una función radial y una función angular:

$$\psi_D = R_D(\bar{r}) Y(\Omega_{D-1}) \quad (30)$$

El factor angular  $Y(\Omega_{D-1})$ , es una eigenfunción del operador  $L_{k-1}^2$ , de tal manera que:

$$L_{k-1}^2 Y(\Omega_{D-1}) = C Y(\Omega_{D-1}) \quad (31)$$

Dónde  $C$  es el eigenvalor, el cual tiene el siguiente valor  $C = l(l+1-2)$ , donde  $l$  es el número cuántico. Por otro lado, la componente radial de la ecuación de Schödinger, puede ser simplificada cambiando el factor radial de la función de onda  $\psi_D$  a  $J_D^{-\frac{1}{2}}$ , donde  $J_D = r^{-\frac{D-1}{2}} \mu_D$ , siendo  $r^{-\frac{D-1}{2}}$  la parte radial del jacobiano en D dimensiones. Por lo tanto, la función de onda la podemos escribir como:

$$\psi_D = r^{-\frac{D-1}{2}} \mu_D Y(\Omega_D) \quad (32)$$

Sustituyendo las ecuaciones (28) y (29) en la ecuación (26), tenemos:

$$E_D = \int dr \psi_D^*(r) \left[ -\frac{1}{2} \frac{1}{r^{D-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{D-1} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\sin^{k-1}\theta_k} \frac{\partial}{\partial\theta_k} \left( \sin^{k-1}\theta_k \frac{\partial}{\partial\theta_k} \right) + \frac{L_{k-1}^2}{\sin^2\theta_k} - \frac{Z_A}{r} \right] \psi_D(r) \quad (33)$$

Al aplicar el operador sobre la función de onda dada por la ecuación (32), obtenemos:

$$E_D = \int dr \psi_D^*(r) \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{d^2}{dr^2} - \frac{(D-1)(D-3)}{2} \frac{1}{r^2} \right) - \frac{1}{2r^2} \frac{\partial^2}{\partial\theta_{D-1}^2} + \frac{1}{2r^2} \frac{D-2}{\tan\theta_{D-1}} \frac{\partial}{\partial\theta_{D-1}} + \frac{l(l+D-2)}{2r^2 \sin^2\theta_{D-1}} - \frac{1}{r} \right] \psi_D(r) \quad (34)$$

Transformando el espacio escalado con  $r = \frac{D^2}{2} r'$ , obtenemos:

$$E_D = \int dr \psi_D^*(r) \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{4}{D} \frac{d^2}{dr'^2} - \frac{(D-1)(D-3)}{2} \frac{1}{r'^2} \frac{4}{D^2} \right) - \frac{4}{2D^2 r'^2} \frac{\partial^2}{\partial\theta_{D-1}^2} + \frac{4}{2D^2 r'^2} \frac{D-2}{\tan\theta_{D-1}} \frac{\partial}{\partial\theta_{D-1}} + \frac{4}{2D^2 r'^2} \frac{l(l+D-2)}{\sin^2\theta_{D-1}} - \frac{Z_A}{r} \right] \psi_D(r) \quad (35)$$

Evaluando la cantidad escalada en  $D \rightarrow \infty$  y eliminando las primas tenemos:

$$E_{D \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} \frac{1}{r'^2} - \frac{Z_A}{r} \quad (36)$$

Como se puede observar la ecuación (36) es precisamente la ecuación propuesta por Neils Bohr para el átomo de hidrógeno. Derivando la ecuación (36) e igualando a cero obtenemos el radio para el cuál la energía es mínima y tomando en cuenta que para el átomo de hidrógeno  $Z_A = 1$ , tenemos que:

Para  $r=1$ :

$$E_{\min} = \frac{1}{2}$$

La configuración propuesta para el átomo de hidrógeno es la que se muestra en la figura 2.

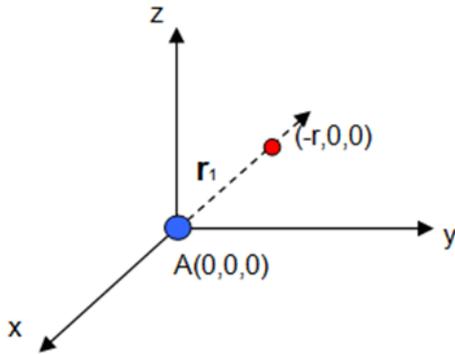


Fig. 2 Configuración propuesta para el átomo de Hidrogeno.

#### 4.2 Átomo de Helio ( $Z_A = 2$ )

Para un átomo de dos electrones como el átomo de helio en el orbital 1s, tenemos que la energía del estado base (22), se reduce a

$$E_0 = 2(\psi_1 | h(1) | \psi_1) + (\psi_1 \psi_1 | \psi_1 \psi_1) \quad (37)$$

Dónde el orbital espacial  $\psi_1$  es el orbital 1s y el operador  $h$  está dado por la siguiente expresión:

$$h = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{r}$$

Escribiendo la ecuación (37) en  $D$  dimensiones, tenemos:

$$E_D = 2(\psi_{1D} | h_D(1) | \psi_{1D}) + (\psi_{1D} \psi_{1D} | \psi_{1D} \psi_{1D}) \quad (38)$$

Dónde:

$$h_D = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^{D-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{D-1} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L_{D-1}^2}{2r^2} - \frac{Z_A}{r} \quad (39)$$

Y:

$$L_{D-1}^2 = -\frac{1}{\sin^{k-1} \theta_k} \frac{\partial}{\partial \theta_k} \left( \sin^{k-1} \theta_k \frac{\partial}{\partial \theta_k} \right) + \frac{L_{k-1}^2}{\sin^2 \theta_k} \quad (40)$$

Y:

$$(\psi_{1D} \psi_{1D} | \psi_{1D} \psi_{1D}) = \int dr_1 \psi_{1D}^*(r_1) \langle r_{12}^{-1} \rangle \psi_{1D}(r_1) \quad (41)$$

En la ecuación (40)  $L_{k-1}^2$ , es un operador cuyos eigenvalores son  $l(l + D - 2)$ , la función de onda  $\psi_{1D}$  de nueva cuenta la podemos escribir como

$$\psi_{1D} = r^{-\frac{(D-1)}{2}} \mu_D Y(\Omega_{D-1}) \quad (42)$$

Sustituyendo las ecuaciones (42), (41), (40) y (39) en (38), obtenemos:

$$E_D = 2 \int dr \psi_D^*(r) \left[ -\frac{1}{2} \frac{1}{r^{D-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{D-1} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\sin^{k-1} \theta_k} \frac{\partial}{\partial \theta_k} \left( \sin^{k-1} \theta_k \frac{\partial}{\partial \theta_k} \right) + \frac{L_{k-1}^2}{\sin^2 \theta_k} - \frac{Z_A}{r} \right] \psi_D(r) + \int dr \psi_{1D}^2(r) \langle r_{12}^{-1} \rangle \psi_{1D}(r) \quad (43)$$

Transformando el espacio escalado por  $r = \frac{D^2}{2} r'$ , obtenemos:

$$E_D = 2 \int dr \psi_D^*(r) \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{4}{D} \frac{d^2}{dr'^2} - \frac{D-1}{2} \frac{D-3}{2} \frac{1}{r'^2} \frac{4}{D^2} \right) - \frac{4}{2D^2 r'^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_{D-1}^2} + \frac{4}{2D^2 r'^2} \tan \theta_{D-1} \frac{\partial}{\partial \theta_{D-1}} + \frac{4}{2D^2 r'^2} \frac{l(l+D-2)}{\sin^2 \theta_{D-1}} - \frac{Z_A}{r} \right] \psi_D(r) + \int dr \psi_D^*(r) \langle r_{12}^{-1} \rangle \psi_D(r) \quad (44)$$

Evaluando la cantidad escalada en  $D \rightarrow \infty$  y eliminando las primas obtenemos:

$$E_{D \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r^2} + \frac{1}{r^2} \right] - \frac{2Z_A}{r} + \frac{1}{r_{12}} \quad (45)$$

Al aplicar la ecuación (45) al átomo de helio, tenemos:

$$E_{D \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} \left( \frac{n_1^2}{r_1^2} + \frac{n_2^2}{r_2^2} \right) - \frac{Z_A}{r_{A1}} - \frac{Z_A}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (46)$$

Dónde  $n$  es el número cuántico principal y toman los valores de  $n_1 = 1$  y  $n_2 = 1$  ya que los electrones se

encuentran a la misma distancia del núcleo. Para determinar los valores de  $r_{A1}$ ,  $r_{A2}$  y  $r_{12}$ , es necesario proponer una configuración como la que se muestra en la figura 3.

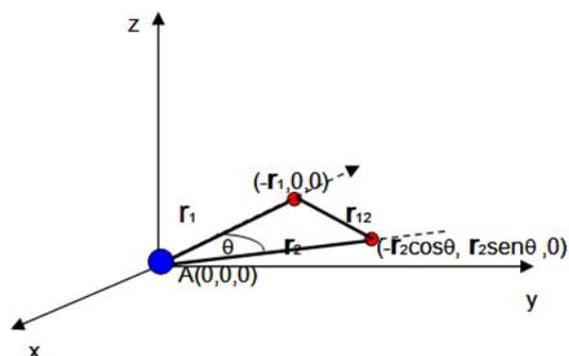


Fig. 3 Configuración propuesta para el átomo de Helio.

De esta configuración propuesta tenemos:

$$\begin{aligned} r_{A1} &= r_1 \\ r_{A2} &= r_2 \\ r_{12} &= \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta} \end{aligned}$$

Sustituyendo estas últimas ecuaciones en la ecuación (46), obtenemos:

$$E_{D \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} - \frac{4}{r} + \frac{1}{r\sqrt{2-2\cos\theta}} \quad (47)$$

Minimizando la ecuación (47) obtenemos:  $\theta = 180^\circ$  y  $r = \frac{4}{7} au$ , para estos valores la energía mínima es  $E_{min} = -3.0625 u.a.$  y la configuración más aceptable para el átomo de helio es la que se presenta en la figura 4.

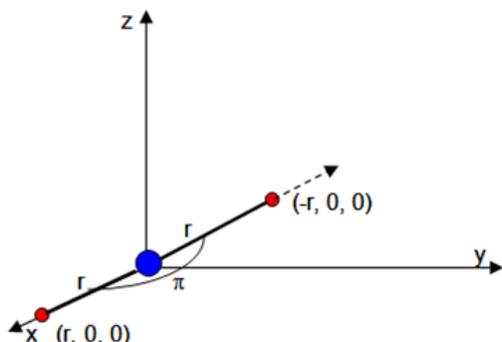


Fig. 4 Configuración más aceptable para el átomo de Helio.

### 4.3 Átomo de Litio (ZA = 3)

Siguiendo el mismo procedimiento que para el átomo de helio tenemos que la expresión para la energía escalada cuando  $D \rightarrow \infty$  es:

$$E_{D \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} \left( \frac{n_1^2}{r_1^2} + \frac{n_2^2}{r_2^2} + \frac{n_3^2}{r_3^2} \right) - \frac{Z_A}{r_{A1}} - \frac{Z_A}{r_{A2}} - \frac{Z_A}{r_{A3}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \quad (48)$$

Para el átomo de litio los electrones 1 y 2 están a la misma distancia por lo tanto  $r_1 = r_2$  y las capas  $n_1 = n_2 = 1$ , el tercer electrón está a una distancia radial diferente de  $r_1$  y la denominaremos  $r_2$  y la capa  $n_3 = 2$ . Para determinar las distancias radiales es necesario establecer una configuración como la que se muestra en la figura 5.

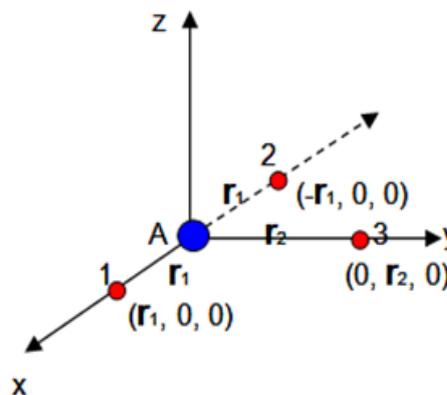


Fig.5 Configuración propuesta para establecer las distancias radiales del átomo de Litio.

De esta configuración propuesta tenemos:

$$\begin{aligned} r_1 &= r_2 \quad n_1 = n_3 = 2 \\ r_{A1} &= r_{A2} = r_1 \\ r_{A3} &= r_2 \\ r_{12} &= 2r_1 \\ r_{13} &= r_{23} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2} \end{aligned}$$

Sustituyendo estas ecuaciones en la ecuación (48) tenemos:

$$E_{D \rightarrow \infty} = \frac{1}{r_1^2} + \frac{2}{r_2^2} - \frac{11}{2r_1} - \frac{3}{r_2} + \frac{2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2}} \quad (49)$$

Minimizando la ecuación (49) se obtiene una energía mínima de  $E_{min} = -7.6996 u. a.$  para  $r_1 = 0.363742 a. u.$  y  $r_2 = 3.8993 a. u.$

#### 4.4 Átomo de Berilio (ZA = 4)

Para el átomo de berilio tenemos que la expresión para la energía escalada cuando  $D \rightarrow \infty$  es

$$E_{D \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} \left( \frac{n_1^2}{r_1^2} + \frac{n_2^2}{r_2^2} + \frac{n_3^2}{r_3^2} + \frac{n_4^2}{r_4^2} \right) - \frac{Z_A}{r_{A1}} - \frac{Z_A}{r_{A2}} - \frac{Z_A}{r_{A3}} - \frac{Z_A}{r_{A4}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{34}} \quad (50)$$

Para el átomo de berilio tenemos:

$$\begin{aligned} n_1 &= n_2 = 1 \\ n_3 &= n_4 = 2 \\ r_2 &= r_1 \\ r_3 &= r_4 = r_2 \end{aligned}$$

Sustituyendo esta información en la ecuación (50), tenemos:

$$E_{D \rightarrow \infty} = \frac{1}{r_1^2} + \frac{4}{r_2^2} - \frac{4}{r_{A1}} - \frac{4}{r_{A2}} - \frac{4}{r_{A3}} - \frac{4}{r_{A4}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{34}} \quad (60)$$

Para determinar las coordenadas radiales es necesario establecer una configuración como la que se muestra en la figura 6.

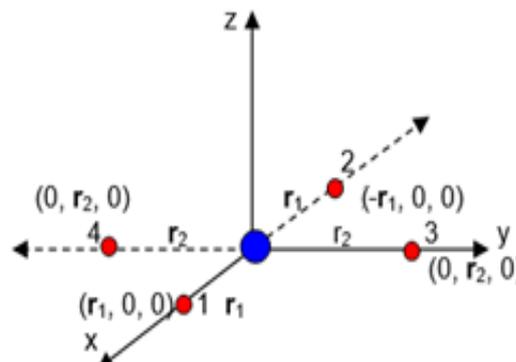


Fig.6 Configuración propuesta para establecer las distancias radiales del átomo de Berilio.

De esta configuración propuesta tenemos:

$$\begin{aligned} r_{A1} &= r_{A2} = r_1 \\ r_{A3} &= r_{A4} = r_2 \\ r_{12} &= 2r_1 \\ r_{34} &= 2r_2 \\ r_{13} &= r_{14} = r_{23} = r_{24} = \sqrt{r_1^2 + r_1^2} \end{aligned}$$

Al sustituir esta información en la ecuación (60) obtenemos:

$$E_{D \rightarrow \infty} = \frac{1}{r_1^2} + \frac{4}{r_2^2} + \frac{4}{\sqrt{r_1^2 + r_1^2}} - \frac{15}{2r_1} - \frac{15}{2r_2} \quad (61)$$

Minimizando la ecuación (61) se obtiene la energía mínima de  $E_{min} = -14.8403 u. a.$  para  $r_1 = 0.266905 a. u.$  y  $r_2 = 2.23195 a. u.$

#### 4.4 Átomo de Boro (ZA = 5)

Para el átomo de boro tenemos que la expresión para la energía escalada cuando  $D \rightarrow \infty$  es

$$E_{D \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} \left( \frac{n_1^2}{r_1^2} + \frac{n_2^2}{r_2^2} + \frac{n_3^2}{r_3^2} + \frac{n_4^2}{r_4^2} + \frac{n_5^2}{r_5^2} \right) - \frac{Z_A}{r_{A1}} - \frac{Z_A}{r_{A2}} - \frac{Z_A}{r_{A3}} - \frac{Z_A}{r_{A4}} - \frac{Z_A}{r_{A5}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{15}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{25}} + \frac{1}{r_{34}} + \frac{1}{r_{35}} + \frac{1}{r_{45}} \quad (62)$$

Para el átomo de boro tenemos que

$$\begin{aligned} n_1 &= n_2 = 1 \\ n_3 &= n_4 = n_5 = 2 \\ r_2 &= r_1 \\ r_3 &= r_4 = r_5 = r_2 \end{aligned}$$

Sustituyendo esta información en la ecuación (62), tenemos

$$\begin{aligned} E_{D \rightarrow \infty} &= \frac{1}{r_1^2} + \frac{6}{r_2^2} - \frac{5}{r_{A1}} - \frac{5}{r_{A2}} - \frac{5}{r_{A3}} - \frac{5}{r_{A4}} - \frac{5}{r_{A5}} + \\ &\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{15}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{25}} + \\ &\frac{1}{r_{34}} + \frac{1}{r_{35}} + \frac{1}{r_{45}} \end{aligned} \quad (63)$$

Para determinar las distancias radiales es necesario establecer una configuración como la que se muestra en la figura 7.

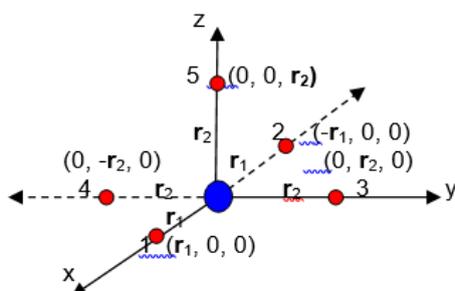


Fig.7 Configuración propuesta para establecer las distancias radiales del átomo de Boro.

De esta configuración tenemos:

$$\begin{aligned} r_{A1} &= r_{A2} = r_1 \\ r_{A3} &= r_{A4} = r_{A5} = r_2 \\ r_{12} &= 2r_1 \\ r_{34} &= 2r_2 \\ r_{13} &= r_{14} = r_{15} = r_{23} = r_{24} = r_{25} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2} \\ r_{35} &= r_{45} = \sqrt{2} r_2 \end{aligned}$$

Sustituyendo esta información en la ecuación (63) obtenemos:

$$E_{D \rightarrow \infty} = \frac{1}{r_1^2} + \frac{6}{r_2^2} + \frac{6}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2}} - \frac{19}{2r_1} - \frac{29}{2r_2} + \frac{\sqrt{2}}{r_2} \quad (64)$$

Minimizando la ecuación (64) se obtiene la energía mínima  $E_{min} = -24.6824 u. a.$  para  $r_1 = 0.210792 a. u.$  y  $r_2 = 1.66019 a. u.$

### 4.5 Átomo de Carbono (ZA = 6)

Para el átomo de carbono tenemos que la expresión para la energía escalada cuando  $D \rightarrow \infty$  es:

$$\begin{aligned} E_{D \rightarrow \infty} &= \frac{1}{2} \left( \frac{n_1^2}{r_1^2} + \frac{n_2^2}{r_2^2} + \frac{n_3^2}{r_3^2} + \frac{n_4^2}{r_4^2} + \frac{n_5^2}{r_5^2} + \frac{n_6^2}{r_6^2} \right) - \frac{Z_A}{r_{A1}} - \\ &\frac{Z_A}{r_{A2}} - \frac{Z_A}{r_{A3}} - \frac{Z_A}{r_{A4}} - \frac{Z_A}{r_{A5}} - \frac{Z_A}{r_{A6}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \\ &\frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{15}} + \frac{1}{r_{16}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{25}} + \frac{1}{r_{26}} + \frac{1}{r_{34}} + \\ &\frac{1}{r_{35}} + \frac{1}{r_{36}} + \frac{1}{r_{45}} + \frac{1}{r_{46}} + \frac{1}{r_{56}} \end{aligned} \quad (65)$$

Para el átomo de carbono tenemos:

$$\begin{aligned} n_1 &= n_2 = 1 \\ n_3 &= n_4 = n_5 = n_6 = 2 \\ r_2 &= r_1 \\ r_3 &= r_4 = r_5 = r_6 = r_2 \end{aligned}$$

Sustituyendo esta información en la ecuación (65) tenemos:

$$\begin{aligned} E_{D \rightarrow \infty} &= \frac{1}{r_1^2} + \frac{8}{r_2^2} - \frac{6}{r_{A1}} - \frac{6}{r_{A2}} - \frac{6}{r_{A3}} - \\ &\frac{6}{r_{A4}} - \frac{6}{r_{A5}} - \frac{6}{r_{A6}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \\ &\frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{15}} + \frac{1}{r_{16}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} + \\ &\frac{1}{r_{25}} + \frac{1}{r_{26}} + \frac{1}{r_{34}} + \frac{1}{r_{35}} + \frac{1}{r_{36}} + \\ &\frac{1}{r_{45}} + \frac{1}{r_{46}} + \frac{1}{r_{56}} \end{aligned} \quad (66)$$

Para determinar las distancias radiales es necesario establecer una configuración como la que se muestra en la figura 8.

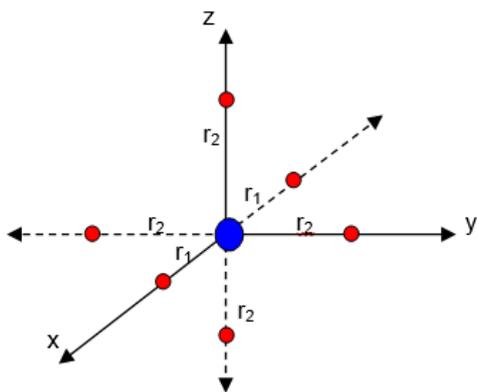


Fig. 8 Configuración propuesta para establecer las distancias radiales del átomo del carbono.

De esta configuración propuesta tenemos:

$$\begin{aligned} r_{A1} &= r_{A2} = r_1 \\ r_{A3} &= r_{A4} = r_{A5} = r_{A6} = r_2 \\ r_{12} &= 2r_1 \\ r_{34} &= r_{56} = 2r_2 \\ r_{13} &= r_{14} = r_{15} = r_{16} = r_{23} = r_{24} = r_{25} = r_{26} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2} \\ r_{35} &= r_{36} = r_{45} = r_{46} = \sqrt{2} r_2 \end{aligned}$$

Al sustituir esta información en la ecuación (66) obtenemos

$$E_{D \rightarrow \infty} = \frac{1}{r_1^2} + \frac{8}{r_2^2} + \frac{8}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2}} - \frac{23}{2r_1} - \frac{23}{r_2} + \frac{2\sqrt{2}}{r_2} \quad (67)$$

Minimizando la ecuación (67) se obtiene la energía mínima  $E_{min} = -37.7461 \text{ u. a.}$  para  $r_1 = 0.174202 \text{ a. u.}$  y  $r_2 = 1.29186 \text{ a. u.}$

## 5. Resultados

Se utilizó el programa Gaussian® para determinar la energía mínima y así poder verificar la exactitud del método de escalamiento en la determinación de la energía mínima.

En la tabla 1, se presentan los resultados obtenidos de la  $E_{min}$  realizada mediante Escalamiento y con el programa Gaussian®.

Tabla 1 Resultados obtenidos del  $E_{min}$  en a.u. con escalamiento y con el programa Gaussian®.

Átomo	$E_{min}$ en a.u. con escalamiento	$E_{min}$ en a.u. con el Gaussian
H	-0.5	-0.496198
He	-3.0625	-2.85516
Li	-7.6996	-7.432026
Be	-14.8403	-14.5719
B	-24.6824	-24.5310
C	-37.7461	-37.6902

En la tabla 2 se presentan las bases utilizadas en el programa Gaussian®.

Tabla 2 Bases utilizadas en programa Gaussian®.

Átomo	Base
H	HF/3-21G
He	6-31G(d)
Li	6-311++G(3df, 2pd)
Be	6-311++G(3df, 2pd)
B	6-311++G(3df, 2pd)
C	6-311++G(3df, 2pd)

De los resultados obtenidos podemos observar que la energía determinada utilizando el método de escalamiento es muy similar a la energía obtenida con el programa Gaussian® y esto se debe a que la densidad electrónica para  $D \rightarrow \infty$ , corresponde a un límite pseudoclásico en el cual el electrón está localizado a una distancia radial fija (propuesta de Neils Bohr).

## 6. Referencias

- [1] Modern Quantum Chemistry Attila Szabo, Neils S. Ostlund, Mc Graw-Hill. Publishing company
- [2] Dimensional Scaling in Chemical Physics Dudley R. Herschbach, John Avery, Osvaldo Goscinski, Kluwer Academia Publishers
- [3] Artículos Bohr's 1913 molecular model revisited. Simpleand Surprisingly Acurate approach to the chemical bond obtained from Dimensional Scaling. Anatoly A. Svidzinsky, Marlan O. Scully. Dudley R. Herchbac
- [4] Quantum Mechanics I. Cohen-Tannoudji