



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Ciencias (Física)

Departamento de Física

**Algunas Aplicaciones de la Teoría de la
Información Cuántica a Sistemas Confinados de
Uno y Dos Electrones**

Esta disertación se presenta por:

Carlos Alberto Ruiz Estañón

Matrícula: 2171803162

Correo electrónico: carloscbuam1@gmail.com

Para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias (Física)

Asesor: Dr. Norberto Aquino Aquino

Jurado calificador:

Presidente: Dr. Antonio Flores Riveros

Secretario: Dr. Norberto Aquino Aquino

Vocal: Dr. Eleuterio Castaño Tostado

Vocal: Dr. Humberto Laguna Galindo

Vocal: Dr. Julio Manuel Hernández Pérez

Iztapalapa, Ciudad de México, 27 de Febrero de 2024.

Resumen

En este trabajo se estudiaron sistemas de uno y dos electrones mediante un enfoque informacional, para ello utilizamos diversas medidas entrópicas y medidas de complejidad que nos brindan información sobre la localización/deslocalización, correlación electrónica, energía de correlación y el entrelazamiento cuántico. Como un ejemplo de sistemas de un electrón consideramos el átomo de hidrógeno confinado en una región circular impenetrable en los estados $1s$, $2s$, $2p$ y $3d$, en el estudio de este sistema utilizamos las medidas de complejidad Crámer-Rao, Fisher-Shannon, LopezRuiz-Mancini-Calvet (LMC) y LMC-Rényi y se encontraron comportamientos muy bien captados, para estados circulares y no circulares. Mientras que para el caso de dos electrones se consideró al átomo de helio confinado en una cavidad esférica, en este caso se analizaron las medidas: información de Fisher, entropía de Shannon, entropía de Tsallis, la entropía de Kullback-Leibler, el Desequilibrio, la complejidad de Fisher-Shannon, la entropía lineal y la información mutua. En ambos sistemas se utilizó el método variacional no lineal, para obtener las funciones y energías óptimas

Palabras clave: Entropías, complejidades, entrelazamiento, átomo de hidrógeno, átomo de helio.

Abstract

In this work we studied one- and two-electron systems by means of an informational approach, using various entropic measures and complexity measures that provide us with information about localization/delocalization, electronic correlation, correlation energy and quantum entanglement. As an example of one-electron systems we consider the hydrogen atom confined in a circular impenetrable region in the $1s$, $2s$, $2p$ and $3d$ states. In the study of this system we used Cramer-Rao, Fisher-Shannon, LopezRuiz-Mancini-Calvet (LMC) and LMC-Rényi complexity measures and found very well captured behaviors, for circular and non-circular states, whereas for the two-electron system the helium atom confined in a spherical cavity was considered. In this case the following measures were analyzed: Fisher information, Shannon entropy, Tsallis entropy, Kullback-Leibler entropy, Non-equilibrium, Fisher-Shannon complexity, linear entropy and mutual information. In both systems the nonlinear variational method was used to obtain the optimal functions and energies

Keywords: Entropies, complexities, entanglement, hydrogen atom, helium atom.

A la luz de mi vida, con infinito amor a mi madre.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi más profunda gratitud a mi director de tesis, el Dr. Norberto Aquino Aquino, por su paciencia, guía y sobre todo su apoyo constante durante estos años de investigación. Gracias a su experiencia y sabiduría, he aprendido no sólo sobre mi campo de estudio, sino también sobre cuál es la labor de un físico hoy en día.

También quisiera expresar mi sincero agradecimiento a los investigadores: el Dr. Jesús S. Dehesa por haberme recibido para realizar la estancia de investigación, el Dr. David Puertas-Centeno, el Dr. Juan Carlos Angulo y el Dr. Montgomery H. E. Jr., cuya invaluable colaboración ha sido fundamental para el éxito de los artículos de investigación que hemos desarrollado conjuntamente. Su dedicación, orientación y conocimientos han enriquecido significativamente cada paso de nuestro trabajo.

Además, me gustaría expresar mi sincero agradecimiento a los distinguidos miembros de mi comité de tesis: el Dr. Eleuterio Castaño Tostado, el Dr. Humberto Laguna Galindo, el Dr. Antonio Flores Riveros y el Dr. Julio Hernández Pérez. Su dedicación y contribuciones han sido fundamentales para la mejora significativa de mi investigación. Valoro profundamente sus valiosas sugerencias y comentarios, que han enriquecido de manera significativa mi investigación. Además, quisiera resaltar la importancia de los estudios multidisciplinarios, ya que justo la visión de diferentes áreas nos permiten llegar mucho más lejos en las investigaciones.

No puedo dejar de mencionar a mis colegas y amigos, quienes me han brindado su ayuda, apoyo y ánimo en los momentos difíciles. Sus conversaciones y risas han hecho más llevadera esta ardua

tarea de ser mejores no sólo como científicos sino también como personas.

Agradezco a mi madre y hermanos Jonathan y David que siempre me han acompañado, por su amor incondicional y por estar siempre a mi lado, dándome la fuerza y la motivación para seguir adelante. Por haberme dado la oportunidad de aprender de mis errores y, sobre todo por su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida.

Finalmente, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han hecho posible esta investigación, al CONHACYT por la beca de doctorado y a la UAM por la beca de doctorado, el acuerdo del rector y los apoyos para asistir a congresos.

¡Gracias a todos!

Índice general

Resumen	3
Agradecimientos	5
1. Introducción	9
2. El átomo de hidrógeno confinado en una región circular	15
2.1. Entropías de la información	15
2.1.1. Entropía de Shannon	18
2.1.2. Información de Fisher	19
2.2. Medidas de complejidad	21
2.2.1. Medida de complejidad Fisher-Shannon	21
2.2.2. Medida de complejidad LopezRuiz-Mancini-Calbet	23
2.2.3. Medida de complejidad LMC-Rényi	23
2.2.4. Medida de complejidad Crámer-Rao	24
2.3. Discusión de resultados	24
2.4. Conclusiones	26
3. Enfoque informacional para sistemas de dos electrones	29
3.1. El átomo de helio en el estado base	29
3.1.1. Función de onda no-correlacionada	31
3.1.2. Función de onda en el espacio de momentos	32
3.1.2.1. Entropía de Shannon	33
3.1.3. Función de onda con correlación electrónica	34
3.1.3.1. Entropía de Shannon	35

3.2. Helio confinado dentro de una caja esférica impenetrable	36
3.2.1. Función de onda no-correlacionada	36
3.2.2. Función de onda en el espacio de momentos	38
3.2.3. Funciones de onda con correlación electrónica	38
3.2.4. Enfoque informacional	41
3.2.4.1. Entropía de Shannon	41
3.2.4.2. Entropía de Kullback-Leibler	41
3.2.4.3. Desequilibrio	44
3.2.4.4. Entropía de Tsallis	45
3.2.4.5. Información de Fisher	47
3.2.4.6. Complejidad de Fisher-Shannon	48
3.2.5. Entrelazamiento cuántico en el átomo de helio confinado	49
3.2.5.1. Entropía lineal	49
3.2.5.2. Información mutua	50
3.2.6. Discusión de resultados	53
3.2.7. Conclusiones	58
3.3. Átomos helioides confinados dentro de una caja esférica impenetrable.	60
3.3.1. Discusión de resultados	65
3.3.2. Conclusiones	75
4. Conclusiones generales	77
5. Perspectivas	79
Bibliografía	81
6. Apéndice A	95
6.1. El principio variacional lineal	95
6.2. El principio variacional directo	95
7. Apéndice B	97
7.1. Funcional de la energía para el átomo de helio usando una función de onda sin correlación electrónica	97
7.2. Funcional de la energía para el átomo de helio usando una función de onda con correlación electrónica	99
7.3. Elemento de volumen en coordenadas de Hylleraas	104



Introducción

Desde la publicación del artículo *A Mathematical Theory of Communication* en 1948 por Shannon [1], la información marcó un cambio radical en diversas áreas del conocimiento. Posteriormente, en 1957 Jaynes [2] estableció el principio de máxima entropía que ha permitido estudios que van desde la inteligencia artificial [3, 4] hasta la teoría cuántica de campos [5, 6]; ambos temas de alta relevancia en nuestros días.

Por otro lado, como bien sabemos, la relevancia e interés en los sistemas cuánticos confinados ha sido manifiesto desde los albores de la mecánica cuántica [7–9]. Se han utilizado como prototipos para explicar numerosos fenómenos y sistemas en la química y física no relativista y relativista D -dimensional ($D \geq 2$) [10–15]. Por ejemplo, en química, los de dos dimensiones son a menudo más útiles que los de tres ya que las reacciones que ocurren en la superficie pueden estudiarse con mayor detalle que las que tienen lugar en una solución líquida, como lo han demostrado el Premio Nobel 2007 Gerhard Ertl y sus colaboradores en sus contribuciones pioneras en el campo de la química de superficies [12–14]. En física de los materiales, los sistemas bidimensionales se han utilizado para obtener información sobre las propiedades de los semiconductores (véase, por ejemplo, [16, 17]) y comienzan a desempeñar un papel fundamental para aportar nuevas formas de control a escala atómica.

La idea del confinamiento bidimensional y multidimensional de átomos se ha utilizado no sólo para simular el efecto de alta presión sobre la polarización estática del dipolo eléctrico en el hidrógeno [18], sino también para modelar una gran cantidad de objetos nanotecnológicos como los puntos cuánticos, pozos cuánticos y alambres cuánticos [19, 20], átomos y moléculas incrustados en nanocavidades como, por ejemplo, en fullerenos, jaulas de zeolitas y gotas de helio, sistemas bosónicos

y fermiónicos en trampas magnéticas de temperaturas extremadamente bajas y una gran variedad de elementos de información cuántica (optimizadores cuánticos coherentes, construcción de algoritmos cuánticos, etc.) [21, 22]. Esto último ha dado pie a un rápido desarrollo de la teoría de funcionales de la densidad de partículas independientes que se mueven en potenciales centrales multidimensionales con varias formas analíticas.

Estudios recientes muestran que se ha conseguido almacenar información en átomos a temperatura ambiente [23]. Además, uno de los logros más significativos de sistemas confinados se ha visto reflejado en la computación cuántica donde las implementaciones más comunes de qubits basados en átomos es la de iones atrapados. Los iones atrapados se utilizan como qubits al aprovechar los estados cuánticos de los electrones y los núcleos del átomo [24, 25].

La mayoría de los esfuerzos se han centrado en las propiedades espectroscópicas y algunos descriptores del funcional de la densidad de cantidades físicas y químicas para el estado fundamental de átomos confinados esféricamente [26–28]. Sin embargo, no se sabe mucho acerca de las medidas teóricas de la información de los sistemas confinados multidimensionales, a excepción de algunos trabajos recientes sobre entropías [20, 29–39] y complejidades [31, 40] para el átomo hidrógeno confinado tridimensional. Este modelo se ha utilizado ampliamente para interpretar numerosos fenómenos en química cuántica, teoría de materiales, nanotecnología e información cuántica y computación como ya se mencionó, entre otros campos. Estas cantidades de carácter entrópico y de complejidad miden la deslocalización espacial de los electrones del sistema.

Las entropías de información de Shannon y Fisher de un estado cuántico multidimensional en el espacio de posición son funcionales de la densidad de probabilidad $\rho(\vec{r})$ del estado [1, 41]. La entropía de Shannon, que es una función logarítmica de $\rho(\vec{r})$, cuantifica la extensión total de la densidad. La información de Fisher, que es un gradiente funcional de $\rho(\vec{r})$, mide la concentración puntual de la nube de probabilidad electrónica en toda la región en la que se mueve el electrón. Estas cantidades entrópicas están (i) estrechamente relacionadas con cantidades fundamentales y/o cuantificables experimentalmente de sistemas electrónicos, (ii) satisfacen relaciones de incertidumbre [42] y (iii) son identificadores del efecto de forma de las heteroestructuras cuánticas [20], entre muchas otras propiedades. Adicionalmente, Kullback y Leibler introdujeron la medida de la divergencia que nos permite comparar dos distribuciones de la densidad de probabilidad [43, 44]. Otra medida que mide la separación entre una distribución de probabilidad y el estado de equilibrio es el denominado Desequilibrio, dicha expresión matemática es exactamente igual a la energía informacional de Onicescu [45] en el caso continuo. Por otro tenemos a la entropía de Tsallis que ha ganado gran interés en el estudio de física estadística y sistemas complejos [46, 47], procesos estocásticos y teoría de la información [48, 49], física de altas energías y física de partículas [50, 51], etc.

Las complejidades de Fisher-Shannon, Cramér-Rao, LopezRuiz-Mancini-Calvet (LMC) y LMC-Rényi de diferentes sistemas atómicos [52] están abarcando cantidades compuestas por dos medidas entrópicas de carácter global y local en el caso Fisher-Shannon y Cramér-Rao, y por dos medidas

entrópicas globales en los otros dos casos. Cada una de estas medidas de complejidad intrínsecas cuantifica el equilibrio combinado de dos facetas macroscópicas (localización/deslocalización y cantidad de carga) de la densidad de probabilidad cuántica del sistema multidimensional. Tienen una serie de propiedades interesantes: acotamiento de la densidad de probabilidad por los extremos, que corresponden al orden perfecto y al desorden máximo, invarianza bajo transformaciones de traslación, escalamiento y replicación [53], monotonidad [54, 55], entre otros [56, 57]. Estas medidas estadísticas de complejidad se han aplicado ampliamente para obtener información sobre la estructura interna de los sistemas atómicos y moleculares, correlación electrónica [58, 59], transiciones de fase cuántica topológicas y características macroscópicas de moléculas biológicas y farmacológicas (p. Ej., Aminoácidos, sulfanamidas, ...) [60, 61], entre otros.

El entrelazamiento es uno de los fenómenos más sorprendentes y complejos que nos ha brindado la naturaleza intrínseca de la teoría cuántica, ésta desde sus inicios fue altamente criticada y llamada *acción fantasmal* que se explicó en el artículo histórico publicado en 1935; conocido como la paradoja EPR (Einstein-Podolsky-Rosen) [62]. Posteriormente en 1964, John Bell formuló una serie de desigualdades que podían utilizarse para poner a prueba la validez del entrelazamiento cuántico. Los experimentos basados en las desigualdades de Bell confirmaron que el entrelazamiento cuántico era una característica real y no podía ser explicado por variables ocultas locales [63]. La publicación de Bell marcaría el inicio de una serie de experimentos desarrollados por Aspect [64, 65], Clauser [66] y Zeilinger [67–69], cuya gran relevancia haría a sus autores merecedores del premio nobel de física en el año 2022. Los experimentos confirmaron que el entrelazamiento cuántico es una característica real de los sistemas cuánticos.

La manera más simple de poder estudiar el entrelazamiento es mediante el átomo de helio, el cual es el modelo más sencillo con dos electrones que existe en la naturaleza. En el desarrollo de la teoría de la información cuántica se ha introducido a la entropía de von Neumann (vN) y la entropía lineal [70–74] como una manera de poder cuantificar el entrelazamiento cuántico.

Los alcances de la teoría de la información y la entropía cuántica fueron mostrados por primera vez en la conjetura de Ryu-Takayanagi [75] que establece que la entropía del entrelazamiento de dos regiones en un espacio de gravedad cuántica es equivalente a la entropía de un agujero negro capaz de absorber dichas regiones. En otras palabras, la cantidad de información cuántica que se comparte entre dos regiones de un espacio está relacionada con la cantidad de información que se perdería si las dos regiones fueran a colapsar en un agujero negro [76].

La estructura de la tesis es la siguiente: en el capítulo 2 se estudia el átomo de hidrógeno confinado en una región circular de paredes impenetrables variando el radio de confinamiento. Para ello utilizamos un enfoque informacional implementado diferentes medidas de complejidad: Fisher-Shannon, Crammer-Ráo, LMC y LMC-Rényi. En el capítulo 3 se estudia el átomo de helio confinado en una cavidad esférica impenetrable, variando el radio de confinamiento. Este sistema es mucho más interesante y a la vez complicado, ya que se pueden estudiar fenómenos físicos más interesantes como lo son la correlación electrónica y el entrelazamiento cuántico. Para este sistema se utilizaron

medidas informacionales que involucran dos distribuciones de la densidad de probabilidad como lo es la entropía de Kullback-Leibler y la información mutua. Además, se utilizaron otras medidas como la información de Fisher, la entropía de Shannon, la entropía de Tsallis, el Desequilibrio, la complejidad de Fisher-Shannon y la entropía lineal. Finalmente, se estudia el comportamiento de las medidas mencionadas variando la carga nuclear Z , es decir, átomos helioides. Los capítulos 4 y 5 los reservamos para las conclusiones generales y las perspectivas, respectivamente.

Publicaciones del Autor

- **Estañón, C. R.**, Montgomery Jr, H. E., Angulo, J. C., & Aquino, N. (2023). The confined helium atom: An information-theoretic approach. *International Journal of Quantum Chemistry*, 124(4), e27358.
- **Estanon, C. R.**, Aquino, N., Puertas-Centeno, D., & Dehesa, J. S. (2021). Crámer-Rao complexity of the confined two-dimensional hydrogen. *International Journal of Quantum Chemistry*, 121(2), e26424.
- **Estañón, C. R.**, Aquino, N., Puertas-Centeno, D., & Dehesa, J. S. (2020). Two-dimensional confined hydrogen: An entropy and complexity approach. *International Journal of Quantum Chemistry*, 120(11), e26192.

2

El átomo de hidrógeno confinado en una región circular

Este capítulo se divide en dos secciones, en la primera sección 2.1, se describe brevemente el sistema estudiado durante la Maestría, en el cual se reportaron la entropía de Shannon y la información de Fisher para el átomo de hidrógeno confinado en dos dimensiones (AHC-2D) en el espacio de configuración y de momentos para los estados 1s, 2s, 2p y 3d. En la segunda sección 2.2, que corresponden al proyecto doctoral, estudiamos diferentes medidas de complejidad tales como la de Fisher-Shannon (C_{FS}), LópezRuiz-Mancini-Calbet (C_{LMC}), LMC-Rényi ($C_{\lambda,\beta}$) [77] y Crámer-Rao (C_{CR}) [78].

2.1. Entropías de la información

El átomo de hidrógeno en dos dimensiones.

Antes de pasar a la solución del sistema confinado, es importante conocer la solución de la ecuación de Schrödinger para el caso libre ya que es de aquí donde obtendremos las diferentes funciones de onda radiales que se utilizaron en coordenadas polares (donde es muy usual utilizar ρ para la coordenada radial y ϕ para la coordenada angular), donde ésta queda determinada de la siguiente manera (para más detalles sobre la solución véase [79]):

$$\begin{aligned} \Psi_{nm}(\vec{r}) = & \frac{1}{\sqrt{2\pi}\alpha_n} \sqrt{\frac{(n-|m|-1)!}{(2n-1)(n+|m|-1)!}} e^{-\rho/2\alpha_n} \times \\ & \times \left(\frac{\rho}{\alpha_n}\right)^{|m|} L_{n-|m|-1}^{2|m|} \left(\frac{\rho}{\alpha_n}\right) e^{im\phi}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde α_n es un factor de escala, y la que en unidades atómicas ($e = \hbar = m_e = 1$) queda de la siguiente manera:

$$\alpha_n = \frac{1}{2Z} \left(n - \frac{1}{2} \right). \quad (2.2)$$

Los números cuánticos principal (n) y de momento angular (m) varían como: $n = 1, 2, 3, \dots$, $|m| = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. Donde las energías para el estado base y primeros estados excitados son: $E_{10} = -2.00000$, $E_{21} = -0.22222$, $E_{20} = -0.22222$, $E_{32} = -0.08000$.

El átomo de hidrógeno confinado en una región circular.

En la Figura 2.1 se muestra un diagrama del átomo de hidrógeno confinado por un potencial tipo infinito, en el cual se considera un sistema tridimensional cuya dinámica está restringida a regiones planas, bidimensionales [80]. En este caso la solución de la ecuación de Schrödinger está restringida

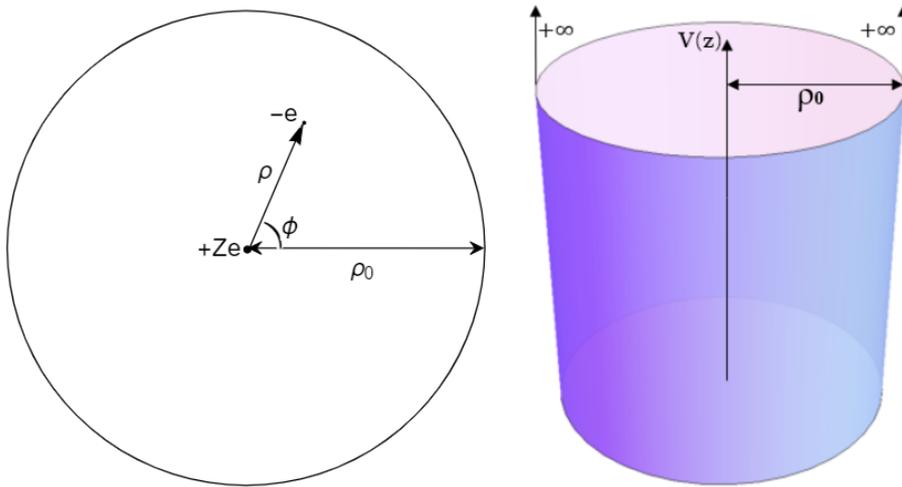


Figura 2.1 – Modelo del átomo de hidrógeno con carga $+Ze$ en el centro de una caja circular de radio ρ_0 y un electrón $-e$ que orbita a su alrededor a una distancia ρ (Figura del lado izquierdo), en la Figura del lado derecho se puede apreciar el potencial de confinamiento de tamaño infinito para radios mayores o iguales que ρ_0 .

por el potencial $V(\rho)$ dado por

$$V(\rho) = \begin{cases} +\infty, & \rho \geq \rho_0, \\ -\frac{1}{\rho}, & \rho < \rho_0. \end{cases} \quad (2.3)$$

Además, la función de onda que es solución de la ecuación de Schrödinger con el potencial (2.3) debe satisfacer la condición de frontera tipo Dirichlet

$$\psi(\rho = \rho_0, \phi) = 0. \quad (2.4)$$

Las eigenfunciones de este problema siguen siendo de la misma forma que para el caso libre, esto es: $\psi(\rho, \phi) = R(\rho)\Phi(\phi)$; la solución angular está dada por $\Phi(\phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}$. Las eigenfunciones ψ cumplirán con las condiciones de frontera cuando las eigenfunciones radiales contengan una función de corte. Cuando no hay confinamiento espacial, las funciones de onda radiales (exactas) se pueden escribir como

$$R_{nm}(\rho) = N_{nm}e^{-\beta_n\rho/2} [\beta_n\rho]^{|m|} L_{n-|m|-1}^{2|m|}(\beta_n\rho), \quad (2.5)$$

donde $\beta_n = \frac{2Z}{n-1/2}$ y N_{nm} denota la constante de normalización. Las soluciones variacionales aproximadas para la función de onda radial, en el caso confinado, están dadas por

$$R_{nm}^{(\rho_0)}(\rho; \alpha_j) = R_{nm}(\rho; \alpha_j) \chi^{(\rho_0)}(\rho), \quad (2.6)$$

donde $\chi^{(\rho_0)}(\rho) = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right)$ y $\{\alpha_j\}$ son parámetros variacionales y

$$R_{nm}(\rho; \alpha_j) = A_{nm}(\alpha_j)e^{-\alpha_j\rho} [\alpha_j\rho]^{|m|} L_{n-|m|-1}^{2|m|}(\alpha_j\rho). \quad (2.7)$$

Las funciones de onda de prueba ψ quedan de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \psi_{nm}^{(\rho_0)}(\vec{r}; \alpha_j) &= R_{nm}^{(\rho_0)}(\rho; \alpha_j)\Phi(\phi) \\ &= A_{nm}(\alpha_j)e^{-\alpha_j\rho} [\alpha_j\rho]^{|m|} L_{n-|m|-1}^{2|m|}(\alpha_j\rho) \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Las funciones de onda correspondientes a los estados 1s ($\psi_{10}^{(\rho_0)}$), 2s ($\psi_{20}^{(\rho_0)}$), 2p ($\psi_{21}^{(\rho_0)}$) y 3d ($\psi_{32}^{(\rho_0)}$), son de la forma:

$$\psi_{10}^{(\rho_0)}(\vec{r}; \alpha_1) = N_{10}e^{-\alpha_1\rho} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right), \quad (2.9)$$

$$\psi_{20}^{(\rho_0)}(\vec{r}; \alpha_2, \beta) = N_{20}[1 - \rho\beta]e^{-\alpha_2\rho} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right), \quad (2.10)$$

$$\psi_{21}^{(\rho_0)}(\vec{r}; \alpha_3) = N_{21}\rho e^{-\alpha_3\rho} e^{im\phi} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right), \quad (2.11)$$

$$\psi_{32}^{(\rho_0)}(\vec{r}; \alpha_4) = N_{32}\rho^2 e^{-\alpha_4\rho} e^{im\phi} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right). \quad (2.12)$$

Funciones de onda en el espacio de momentos

La función de onda en el espacio de momentos se obtiene por medio de una transformada de Fourier (TF) de la función de onda en el espacio de posiciones [81, 82]. Para una función $f(\vec{s})$, con: $\vec{s} = (s_x, s_y)$ se define su TF como la función dada por la siguiente ecuación:

$$F(\vec{k}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{s}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{s}} d\vec{s}. \quad (2.13)$$

Al sustituir la ec. (2.1) obtenemos las funciones de onda ϕ en el espacio de momentos para los estados 1s (ϕ_{10}), 2s (ϕ_{20}), 2p (ϕ_{21}) y 3d (ϕ_{32}), así

$$\phi_{10}(p) = \frac{\beta_1}{(2\pi)^{1/2}} \frac{(\beta_1/2)}{[(\beta_1/2)^2 + p^2]^{3/2}}, \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \phi_{20}(p) &= \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \frac{\beta_2}{3^{1/2}} \left\{ \frac{(\beta_2/2)}{[(\beta_2/2)^2 + p^2]^{3/2}} - \beta_2 \left[\frac{3(\beta_2/2)^2}{[(\beta_2/2)^2 + p^2]^{5/2}} - \frac{1}{[(\beta_2/2)^2 + p^2]^{3/2}} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\phi_{21}(\vec{p}) = \frac{ie^{i\phi_p}}{(2\pi)^{1/2}} \frac{\beta_2^2}{6^{1/2}} \frac{3(\beta_2/2)p}{[(\beta_2/2)^2 + p^2]^{5/2}}, \quad (2.16)$$

$$\phi_{32}(\vec{p}) = \frac{e^{2i\phi_p}}{(2\pi)^{1/2}} \frac{\beta_3^3}{\sqrt{5!}} \frac{15(\beta_3/2)p^2}{[(\beta_3/2)^2 + p^2]^{7/2}}. \quad (2.17)$$

Siguiendo un procedimiento semejante al caso libre, se llega a las siguientes expresiones para la transformada de Fourier para el átomo de hidrógeno confinado en dos dimensiones. Para el estado base y los 3 primeros estados excitados se tienen las siguientes expresiones:

$$\phi_{10}^{(\rho_0)}(p) = \frac{N_{10}^p}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^{\rho_0} R_{10}^{(\rho_0)}(\rho; \alpha_1) J_0(p\rho) \rho d\rho, \quad (2.18)$$

$$\phi_{20}^{(\rho_0)}(p) = \frac{N_{20}^p}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^{\rho_0} R_{20}^{(\rho_0)}(\rho; \alpha_2, \beta) J_0(p\rho) \rho d\rho, \quad (2.19)$$

$$\phi_{21}^{(\rho_0)}(\vec{p}) = \frac{N_{21}^p i}{(2\pi)^{1/2}} e^{i\phi_p} \int_0^{\rho_0} R_{21}^{(\rho_0)}(\rho; \alpha_3) J_1(p\rho) \rho d\rho, \quad (2.20)$$

$$\phi_{32}^{(\rho_0)}(\vec{p}) = \frac{N_{32}^p}{(2\pi)^{1/2}} e^{2i\phi_p} \int_0^{\rho_0} R_{32}^{(\rho_0)}(\rho; \alpha_4) J_2(p\rho) \rho d\rho, \quad (2.21)$$

donde $R_{nm}^{(\rho_0)}$ ec. (2.6) son las funciones de onda radiales en el espacio de posiciones, las N_{nm}^p son constantes de normalización, ρ_0 el radio de confinamiento y $J_m(\rho p)$ las funciones de Bessel respectivamente. Las funciones de onda anteriores están en términos de integrales que se obtienen en forma numérica ya que no es posible obtenerlas en forma analítica.

Densidad de probabilidad cuántica

Las densidades de probabilidad en el espacio de posiciones se definen por

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho_{nm}(\vec{r}; \rho_0) = \left| \Psi_{nm}^{(\rho_0)}(\vec{r}; \alpha) \right|^2 \quad (2.22)$$

y

$$\gamma(\vec{p}) \equiv \gamma_{nm}(\vec{p}; \rho_0) = \left| \Phi_{nm}^{(\rho_0)}(\vec{p}; \alpha) \right|^2, \quad (2.23)$$

en el espacio de momentos.

2.1.1. Entropía de Shannon

La entropía de Shannon en el espacio de posiciones puede asociarse a la incertidumbre de determinar la posición de la partícula; en otras palabras, tenemos tal cantidad indicando el grado de localización/deslocalización de una determinada partícula en el espacio de posiciones. Por otro

lado, tenemos la entropía de Shannon en el espacio de los momentos, que puede ser asociada a la incertidumbre de determinar el momento de la partícula.

Las entropías de Shannon en el espacio de posiciones y de los momentos se definen como:

$$S_r[\rho(\vec{r})] = - \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) \log \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.24)$$

$$S_p[\gamma(\vec{p})] = - \int_{\Omega} \gamma(\vec{p}) \log \gamma(\vec{p}) d\vec{p}, \quad (2.25)$$

donde Ω es la región circular.

Adicionalmente, esta medida de la información cumple la siguiente relación de incertidumbre de posición-momento desarrollada por I. Bialynicki-Birula y J. Mycielski (BBM) [42]

$$S_r[\rho(\vec{r})] + S_p[\gamma(\vec{p})] \geq D(1 + \ln \pi), \quad (2.26)$$

donde D es la dimensionalidad del sistema.

En la Figura 2.2, se muestra el comportamiento de la entropía de Shannon en el espacio de posiciones y de momentos como función del radio de confinamiento ρ_0 para los estados 1s, 2s, 2p y 3d. Puede observarse claramente que a medida que se reduce el radio de confinamiento la entropía de Shannon en el espacio de posiciones disminuye hasta valores negativos lo cual era de esperarse ya que se tiene más localizada a la distribución de la nube electrónica, de manera opuesta la entropía de Shannon en el espacio de momentos crece a medida que se reduce el radio de confinamiento. Para $D = 2$, la ec. (2.26) se convierte en $S_r + S_p \geq 4.2894$, se cumple en todos los estados estudiados y para todo valor de ρ_0 .

2.1.2. Información de Fisher

La información de Fisher en el espacio de posiciones está estrechamente conectada a la energía cinética debido a su dependencia del gradiente de la distribución, enfatizando así su carácter local; es decir, mide la concentración espacial puntual de la nube de probabilidad electrónica y cuantifica el contenido de gradiente de la distribución de electrones. Se interpreta como una medida de la tendencia al desorden, es decir, que cuanto mayor sea la información de Fisher, más ordenada será la distribución.

En los espacios de posiciones y de momentos se definen por:

$$F_r[\rho(\vec{r})] = \int_{\Omega} \frac{|\vec{\nabla} \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d\vec{r}, \quad (2.27)$$

$$F_p[\gamma(\vec{p})] = \int_{\Omega} \frac{|\vec{\nabla} \gamma(\vec{p})|^2}{\gamma(\vec{p})} d\vec{p}, \quad (2.28)$$

mientras que el producto de las informaciones F_r y F_p cumple una relación de incertidumbre de posición-momento. Para *funciones de onda reales y densidades continuas* [83]

$$F_r[\rho(\vec{r})] \times F_p[\gamma(\vec{p})] \geq 4D^2 \quad (2.29)$$

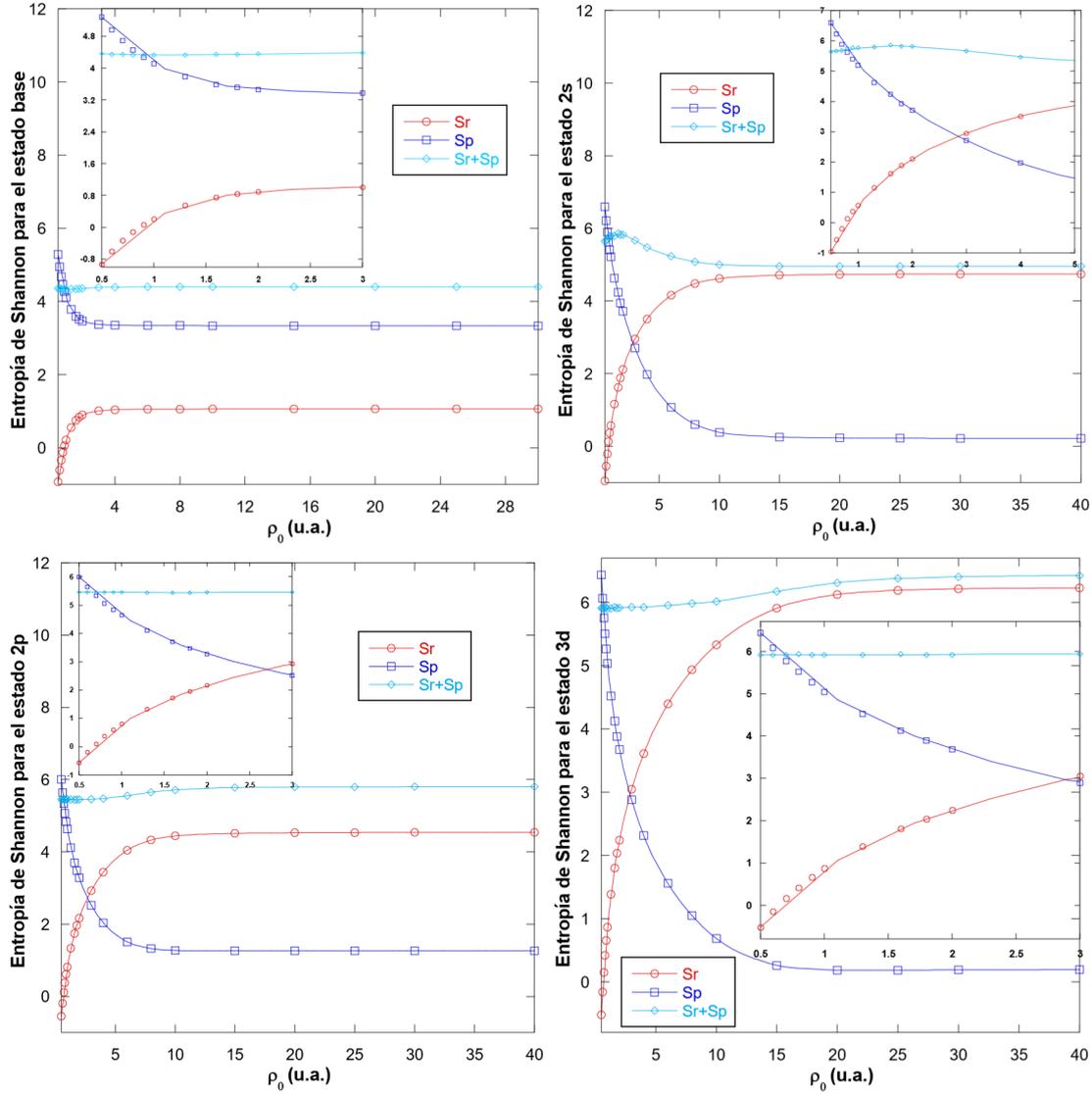


Figura 2.2 – Dependencia del confinamiento de la entropía de Shannon para el AHC-2D para los estados 1s, 2s, 2p y 3d en el espacio de posiciones y de momentos. También se muestra la correspondiente relación de incertidumbre (suma entrópica) $S_r + S_p$.

En la Figura 2.3, se muestra el comportamiento de la información de Fisher en el espacio de posiciones y de momentos como función del radio de confinamiento ρ_0 para los estados 1s, 2s, 2p y 3d. En este caso se puede apreciar que a medida que se reduce el radio de confinamiento la información de Fisher en el espacio de configuración aumenta lo cual era de esperarse ya que se tiene más localizada a la distribución de la nube electrónica, de manera opuesta la información de Fisher en el espacio de momentos disminuye a medida que se reduce el radio de confinamiento. Como bien sabemos la información de Fisher nos da información acerca de la localización/delocalización de la

distribución de la nube electrónica, y además se suele asociar a dicha medida con el orden/desorden del sistema. Se aprecia la aparición de un máximo y un mínimo muy bien definidos para los estados s , además de la aparición de un máximo en el estado $3d$, que si bien puede ser un error numérico que se verificó con cálculos más detallados, éste seguía presentándose, lo cual no es captado desde una medida global de la densidad de probabilidad (como lo es la entropía de Shannon) y que sí lo es por la información de Fisher debido a que es una medida del tipo local. Un claro ejemplo de esto es la captación de máximos y mínimos con un mayor pronunciamiento como lo es el mínimo para el estado $2s$ alrededor de 1 u.a. en la relación de incertidumbre $F_r[\rho(\vec{r})] \times F_p[\gamma(\vec{p})]$, que se puede apreciar en la relación de incertidumbre de la entropía de Shannon pero menos pronunciada. Es importante señalar que la relación de incertidumbre $F_r[\rho(\vec{r})] \times F_p[\gamma(\vec{p})] \geq 16$ se cumple en todo momento.

2.2. Medidas de complejidad

Las denominadas medidas de complejidad son medidas estadísticas que estiman el balance combinado de dos o más facetas de la densidad de probabilidad [84]. Es decir, estas medidas cuantifican conjuntamente de manera global (entropía de Shannon, entropía de Rényi, desequilibrio y varianza)–local (información de Fisher) y global–global a la distribución de la densidad de probabilidad.

En este trabajo utilizamos las medidas de la complejidad más conocidas, que son: Fisher-Shannon (local–global), LMC (global–global), LMC-Rényi (global–global) y Crámer-Rao (local–global). Se ha mostrado que al convolucionar¹ las complejidades Fisher-Shannon y Crámer-Rao con respecto a una distribución de probabilidad gaussiana, éstas siguen un comportamiento *monótono*. Mientras que las complejidades LMC y LMC-Rényi al mostrar un comportamiento monótono con respecto a todas las operaciones estocásticas² que preservan la clase que contiene la distribución uniforme y las distribuciones delta de Kronecker, en el caso discreto, es aún, un problema abierto en el caso continuo [85].

2.2.1. Medida de complejidad Fisher-Shannon

La complejidad de Fisher-Shannon cuantifica la concentración de densidad de carga alrededor de sus máximos junto con su dispersión total por todo el volumen del sistema [86–89], está compuesta

¹La convolución es una operación matemática que combina dos funciones para crear una tercera.

²Estas operaciones están diseñadas para manipular y analizar eventos o fenómenos que tienen un componente de incertidumbre o aleatoriedad.

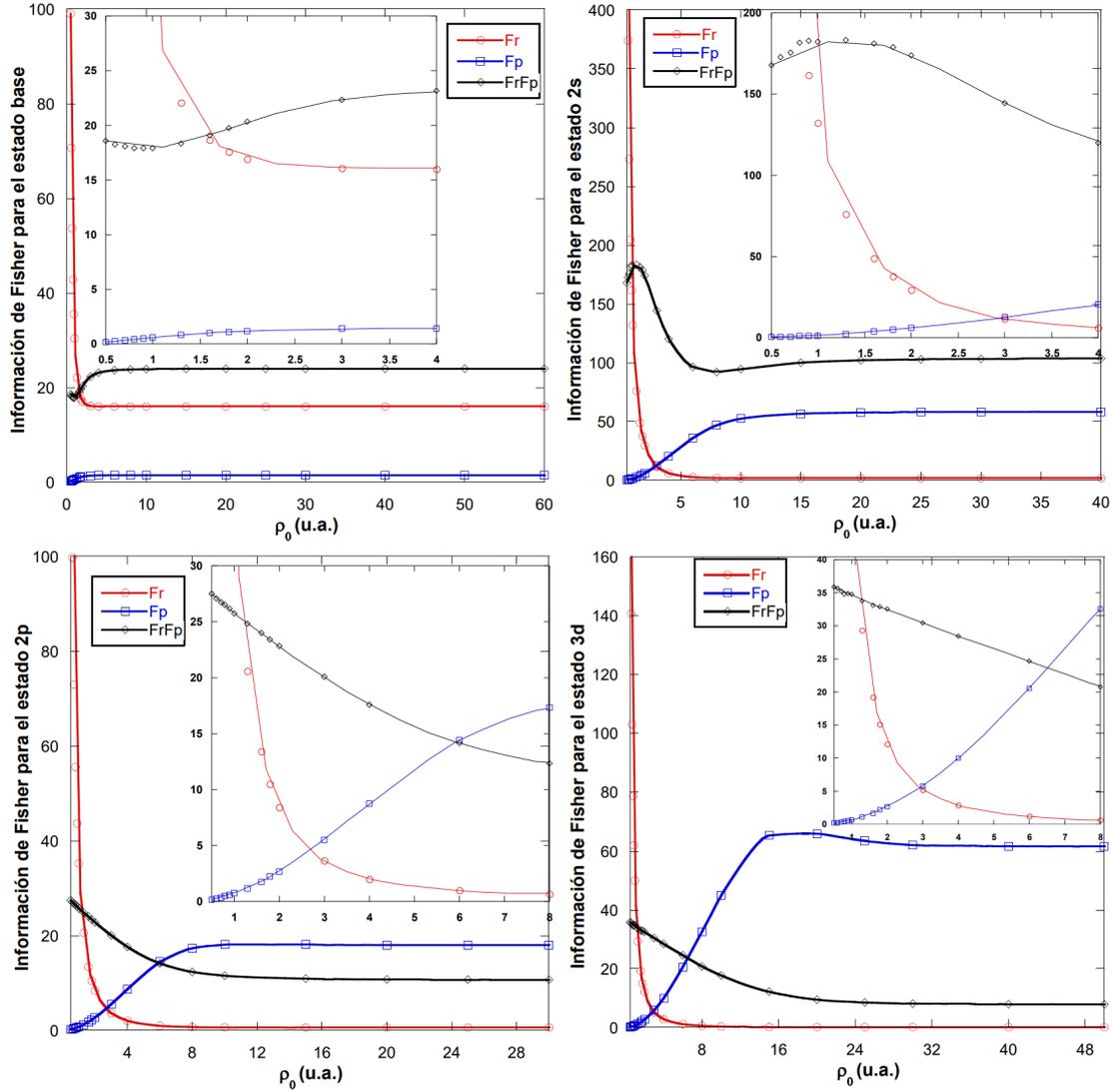


Figura 2.3 – Dependencia del confinamiento de la información de Fisher para el AHC-2D para los estados 1s, 2s, 2p y 3d en el espacio de posiciones y de momentos. También se muestra la correspondiente relación de incertidumbre (2.29).

por la información de Fisher y la potencia entrópica de Shannon

$$C_{FS}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2\pi e} F[\rho(\vec{r})] e^{S[\rho(\vec{r})]} \quad (2.30)$$

en el espacio de posiciones, y

$$C_{FS}[\gamma(\vec{p})] = \frac{1}{2\pi e} F[\gamma(\vec{p})] e^{S[\gamma(\vec{p})]} \quad (2.31)$$

en el espacio de momentos.

Esta medida satisface la siguiente desigualdad

$$C_{FS} \geq D, \quad (2.32)$$

para cualquier densidad de probabilidad continuamente diferenciable. Además, esta medida de complejidad es invariante en las transformaciones de escalamiento y traslaciones, y es una medida monótona.

2.2.2. Medida de complejidad LopezRuiz-Mancini-Calbet

La complejidad de LMC cuantifica la no uniformidad de la distribución de la densidad de probabilidad (o de la separación de la equiprobabilidad) conjuntamente con la extensión total de dicha densidad de probabilidad [84]. La versión primitiva de la medida de complejidad LMC [88–90] fue redefinida por Catalán et al. [91] como

$$C_{LMC}[\rho(\vec{r})] = e^{S[\rho(\vec{r})] - R_2[\rho(\vec{r})]} \quad (2.33)$$

en el espacio de posiciones, y

$$C_{LMC}[\gamma(\vec{p})] = e^{S[\gamma(\vec{p})] - R_2[\gamma(\vec{p})]} \quad (2.34)$$

en el espacio de momentos. Esta medida fue generalizada hasta la denominada complejidad LMC-Rényi, cuyo ingrediente principal es la nombrada entropía diferencial de Rényi [92].

$$R_\lambda[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{1-\lambda} \log \left(\int_{\mathbb{R}^2} [\rho(\vec{r})]^\lambda d\vec{r} \right), \quad \lambda > 0, \quad (2.35)$$

que recupera la entropía de Shannon en el límite $\lambda \rightarrow 1$.

2.2.3. Medida de complejidad LMC-Rényi

La complejidad de LMC-Rényi toma en cuenta dos aspectos de la distribución de la densidad de probabilidad que dependen de dos parámetros (λ, β) [40, 52, 55], es definida como

$$C_{\lambda,\beta}[\rho(\vec{r})] = e^{R_\lambda[\rho(\vec{r})] - R_\beta[\rho(\vec{r})]}, \quad \lambda < \beta, \quad (2.36)$$

en el espacio de posiciones, y

$$C_{\lambda,\beta}[\gamma(\vec{p})] = e^{R_\lambda[\gamma(\vec{p})] - R_\beta[\gamma(\vec{p})]}, \quad \lambda < \beta, \quad (2.37)$$

en el espacio de momentos. Para el caso $\lambda = 1$ y $\beta = 2$ recuperamos la medida de complejidad LMC. Una aplicación directa de la desigualdad de Jensen [93] permite escribir la siguiente desigualdad

$$C_{\lambda,\beta} \geq 1, \quad \lambda < \beta. \quad (2.38)$$

Lo que permite dar un límite universal logrado por la densidad uniforme. Por otro lado, las medidas de complejidad de LMC y LMC-Rényi satisfacen la invarianza bajo transformaciones de traslación, escalado y replicación y son medidas monótonas.

2.2.4. Medida de complejidad Crámer-Rao

La complejidad de Crámer-Rao cuantifica el contenido del gradiente (es decir, el grado de oscilación) conjuntamente con su concentración alrededor del centroide [88, 89, 94], está compuesta por la varianza y la información de Fisher. Se define de la siguiente manera

$$C_{\text{CR}}[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] \times V[\rho(\vec{r})] \quad (2.39)$$

en el espacio de posiciones y,

$$C_{\text{CR}}[\gamma(\vec{p})] = F[\gamma(\vec{p})] \times V[\gamma(\vec{p})] \quad (2.40)$$

en el espacio de momentos. Además, esta medida satisface la siguiente desigualdad:

$$C_{\text{CR}} \geq D^2. \quad (2.41)$$

Varianza

La varianza es una medida estadística que indica la dispersión o la extensión de los valores de un conjunto de datos con respecto a su media o promedio. Es una forma de medir cuánto se alejan los valores individuales de la media. Esta medida es útil para entender la dispersión de la distribución de la densidad de probabilidad. Valores más altos de varianza indican que los datos están más dispersos alrededor de la media, mientras que valores más bajos indican que los datos están más cerca de la media [95].

Debido a que

$$\langle r^\alpha \rangle \equiv \int_{\mathbb{R}^2} r^\alpha \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int r^{\alpha+d-1} |R_{nm}^{(r_0)}(\rho; \alpha_j)|^2 d\rho, \quad (2.42)$$

la varianza de la densidad de probabilidad para un estado cuántico genérico (nm), está dada como sigue:

$$V[\rho(\vec{r})] = \int \rho^3 |R_{nm}^{(\rho_0)}(\rho; \alpha_j)|^2 d\rho - \left(\int \rho^2 |R_{nm}^{(r_0)}(\rho; \alpha_j)|^2 d\rho \right)^2, \quad (2.43)$$

en el espacio de posiciones y,

$$V[\gamma(\vec{p})] = \int p^3 |\phi_{nm}^{(\rho_0)}(p)|^2 dp - \left(\int p^2 |\phi^{(r_0)}(p)|^2 dp \right)^2 \quad (2.44)$$

en el espacio de momentos.

2.3. Discusión de resultados

En la Figura 2.4 se muestran las medidas de complejidad Fisher-Shannon, Crámer-Rao, LMC y LMC-Rényi en el espacio de posiciones para el AHC-2D como función del radio de confinamiento ρ_0 para los estados 1s, 2s, 2p y 3d. Las cuatro medidas de complejidad definidas previamente

tienden hacia los valores constantes correspondientes al sistema libre (no confinado) para todos los estados fundamentales y excitados a medida que el radio de confinamiento (ρ_0) aumenta. Esta constancia se alcanza a partir de 20 u.a. o incluso antes. Esta tendencia hacia los valores constantes libres es diferente para cada medida de complejidad. En el estado fundamental, las cuatro complejidades aumentan de manera monótona a medida que ρ_0 aumenta hasta alcanzar la constancia en 8 u.a. En el primer estado excitado (2s), las medidas de Fisher-Shannon y Crámer-Rao distinguen perfectamente a este estado a medida que ρ_0 aumenta. Dicho comportamiento es diferente a las medidas de LMC, LMC-Rényi. Esto se debe principalmente a que tanto la medida de Fisher-Shannon y Crámer-Rao tienen un carácter local-global, mientras que LMC y LMC-Rényi tienen un carácter global-global. Además, mientras que la medida de Fisher-Shannon oscila para un confinamiento fuerte (es decir, ρ_0 pequeño), tanto LMC, LMC-Rényi como Crámer-Rao tienen un decremento monótono hasta un mínimo y luego aumentan de manera monótona hasta alcanzar el valor constante libre a medida que ρ_0 aumenta. En los estados circulares 2p y 3d, la medida de Fisher-Shannon y Crámer-Rao disminuyen suavemente hasta alcanzar los valores constantes libres correspondientes, y tanto LMC como LMC-Rényi aumentan de manera monótona hasta alcanzar los valores constantes libres correspondientes a medida que ρ_0 aumenta. El orden de las diferentes medidas de complejidad se relaciona con la estructura nodal de las funciones de onda correspondientes y de los componentes entrópicos. Finalmente, las medidas de complejidad cumplen con los límites inferiores rigurosos establecidos.

En la Figura 2.5 se muestran las medidas de complejidad Fisher-Shannon, Crámer-Rao, LMC y LMC-Rényi en el espacio de momentos para el AHC-2D como función del radio de confinamiento ρ_0 para los estados 1s, 2s, 2p y 3d. Se observa nuevamente que para todos los estados fundamentales y excitados, todas las medidas de complejidad cumplen con los límites universales establecidos y tienden hacia los valores constantes libres correspondientes a medida que el radio de confinamiento (ρ_0) aumenta. Esta constancia se alcanza a partir de 20 u.a. o incluso antes, al igual que en el espacio de posición. Este comportamiento hacia la constancia libre es diferente para cada medida de complejidad. En el estado fundamental, las tres complejidades del momento aumentan suavemente a medida que ρ_0 aumenta hasta alcanzar el valor constante libre, que se logra a 8 u.a. En el primer estado excitado (2s), la dependencia del confinamiento en la medida de Fisher-Shannon es muy diferente en comparación con las medidas de LMC, LMC-Rényi y Crámer-Rao, pero en este caso la medida de LMC y Crámer-Rao tienen un comportamiento similar y presentan un máximo entre 3 y 4 u.a., disminuyen y posteriormente crecen hacia el caso libre, la medida de Fisher-Shannon tiene un máximo pronunciado entre 1 y 2 u.a., a partir del cual disminuye rápidamente hacia la constancia libre, mientras que la medida LMC-Rényi tiene un comportamiento creciente hasta alcanzar el caso libre. Estos resultados demuestran cómo las medidas de complejidad del momento varían con el grado de confinamiento en el sistema hidrogenoide bidimensional y cómo convergen hacia los valores constantes libres a medida que el radio de confinamiento aumenta.

2.4. Conclusiones

De forma independiente tenemos interpretaciones sobre la información que brindan las diferentes medidas informacionales, las cuales no dependen de la energía sino de la autofunción del estado cuantifican de forma bastante completa diversos aspectos locales y globales del desorden interno del sistema, que están estrechamente relacionados con la concentración puntual de la carga electrónica alrededor del centroide en toda la región de confinamiento. El objetivo de estudiar este sistema era saber qué información adicional nos brindaban estas medidas de manera combinada. Lo que pudimos observar fue que el confinamiento distingue el comportamiento del AHC-2D en todos los estados estacionarios mediante las medidas de Fisher-Shannon, Crámer-Rao, LMC y LMC-Rényi en ambos espacios conjugados. Estas cantidades tienden de diversas formas hacia los valores constantes libres correspondientes tanto para los estados fundamentales como para los excitados cuando el radio de confinamiento ρ_0 aumenta. Los valores del caso libre que se calcularon de forma analítica, se alcanzan en un radio crítico de confinamiento, que es mucho menor para los *estados circulares*³ ($1s$, $2p$ y $3d$) que para el estado $2s$, principalmente debido a un mayor contenido relativo de gradiente, es decir, al tener un nodo se presenta una alta variación en la densidad de probabilidad. Por lo tanto, estas medidas de complejidad detectan mejor los efectos del confinamiento cuando la pared impenetrable del sistema se encuentra a un radio crítico gradualmente más pequeño. Estos resultados ponen de relieve la capacidad de las medidas estadísticas de complejidad para captar la estructura nodal (ψ_{20}) del AHC-2D, ya que son capaces de distinguir claramente los estados circulares y no circulares, tanto en sistemas 2D y 3D [40]. Lo anterior es bastante interesante, ya que al hablar de medidas que se enfocan de manera independiente en la localización/deslocalización, al combinar dichas medidas se obtiene información sobre la estructura nodal. Adicionalmente, podríamos añadir que depende del sistema en cuestión, podríamos utilizar una medida de la complejidad u otra. Como vimos la medida de complejidad que capta mayor información es la complejidad de Fisher-Shannon, razón por la cual se decidió emplearla en el siguiente capítulo, adicional a que ya ha sido utilizada para estudiar la correlación electrónica [86].

³Los estados con $m = n - 1$ son usualmente llamados estados circulares.

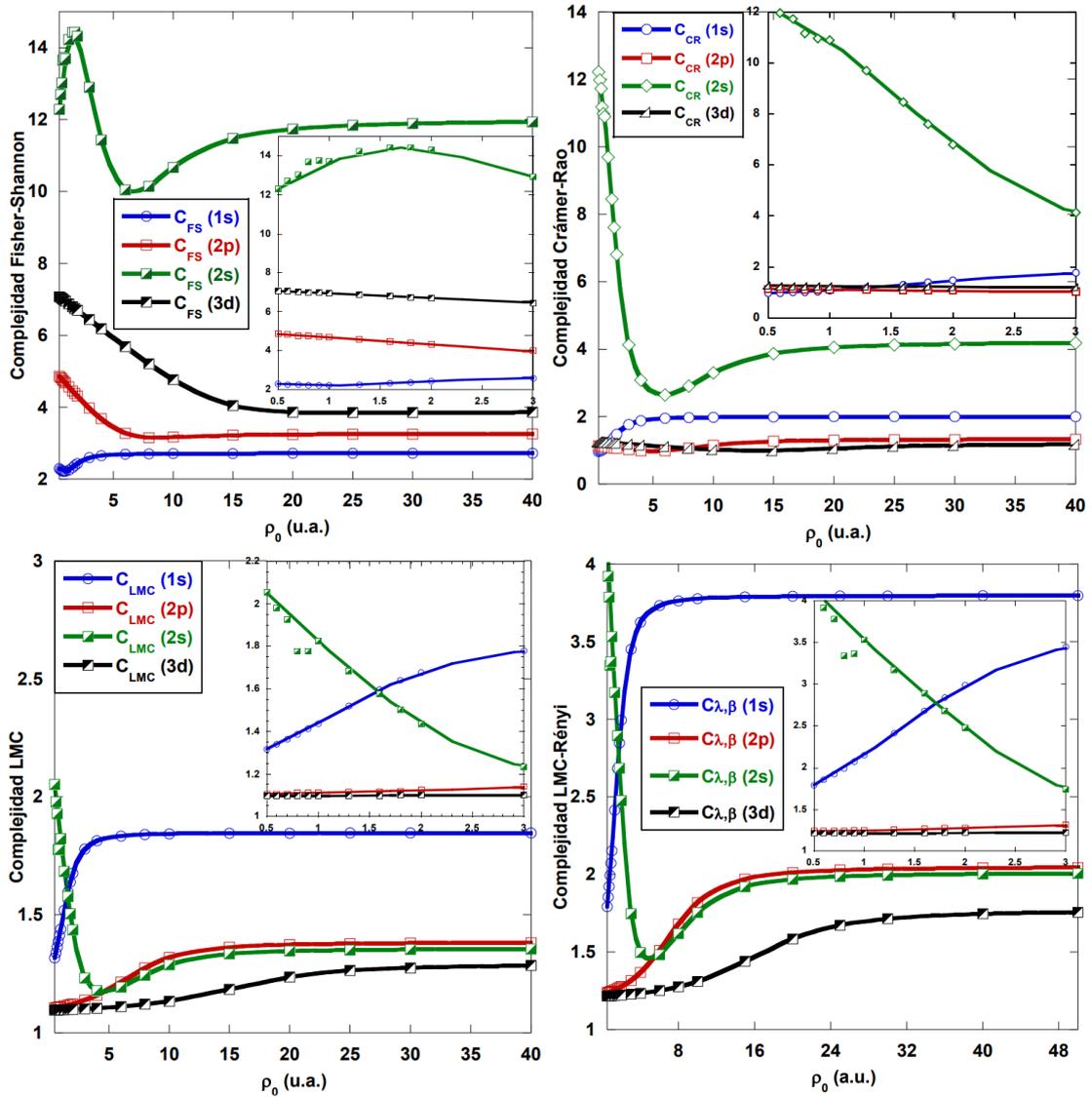


Figura 2.4 – Dependencia del confinamiento de las medidas de complejidad Fisher-Shannon (arriba a la izquierda), Crámer-Rao (arriba a la derecha), LMC (abajo a la izquierda) y LMC-Rényi (abajo a la derecha) en el espacio de posiciones para el AHC-2D como función del radio de confinamiento ρ_0 para los estados 1s, 2s, 2p y 3d.

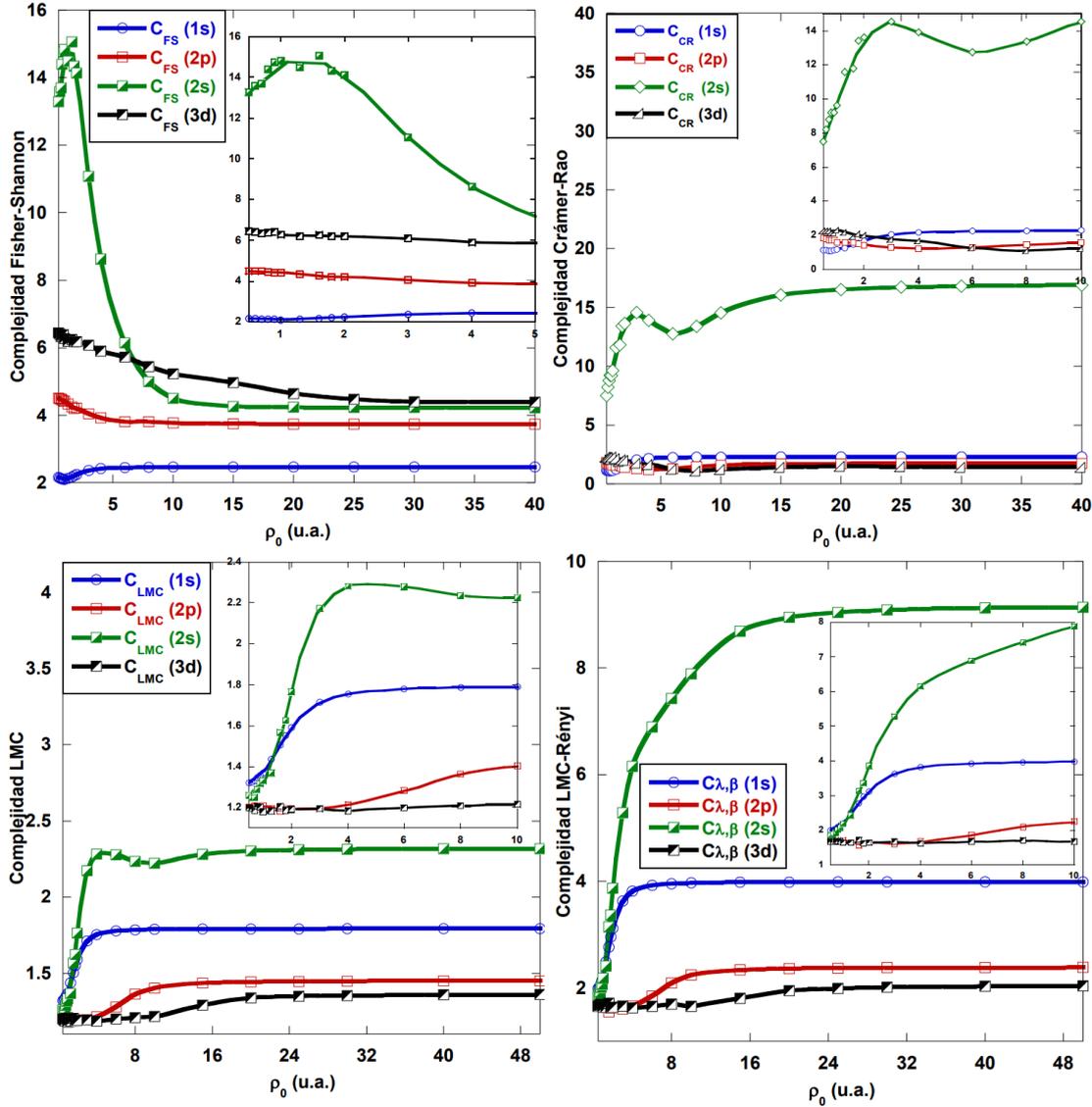


Figura 2.5 — Dependencia del confinamiento de las medidas de complejidad Fisher-Shannon (arriba a la izquierda), Crámer-Rao (arriba a la derecha), LMC (abajo a la izquierda) y LMC-Rényi (abajo a la derecha) en el espacio de momentos para el AHC-2D como función del radio de confinamiento ρ_0 para los estados 1s, 2s, 2p y 3d.

3

Enfoque informacional para sistemas de dos electrones

En este capítulo se estudia el átomo de helio utilizando un enfoque informacional [96], por medio de las entropías de la información y medidas de complejidad que complementan la exploración de las características físicas que se presentan en el átomo de helio, como lo son: la correlación electrónica, la energía de correlación y el entrelazamiento cuántico. Como bien sabemos, el átomo de helio es el átomo polielectrónico más simple que existe en la naturaleza, el cual está formado por un núcleo con carga nuclear $+Ze$ y dos electrones que orbitan a su alrededor con carga e^- , para este tipo de sistemas de dos o más electrones, la manera más simple de resolverlo es despreciando la interacción entre electrones. Sin embargo, al paso del tiempo se han desarrollado variedad de métodos [95, 97–99] que nos permiten resolver dicho sistema de una manera muy sencilla, aprovechando las herramientas computacionales; en este trabajo utilizamos un enfoque variacional. Primero se resuelve el átomo de helio sin correlación electrónica y posteriormente se incluye explícitamente la correlación electrónica en la función de onda utilizando coordenadas de Hylleraas. Este capítulo se divide en tres secciones, de la siguiente manera: En la sección 3.1, se estudia el sistema libre de confinamiento. En la sección 3.2, se estudia el caso confinado en una cavidad esférica con paredes de tamaño infinito. Finalmente, en la sección 3.3, se estudian diferentes átomos helioides de la serie isoelectrónica, para el caso confinado en una cavidad esférica impenetrable.

3.1. El átomo de helio en el estado base

En esta sección se procede a analizar el átomo de helio libre (libre de confinamiento). Primero se analizará utilizando una función de onda que no incluya la interacción entre electrones, es decir, una función de onda no-correlacionada y posteriormente se utilizará una función de onda con

correlación electrónica en coordenadas de Hylleraas.

Descripción del sistema

Para dar solución a este sistema supondremos que el núcleo del átomo de helio es infinitamente pesado, se encuentra localizado en el origen del plano cartesiano, los electrones están localizados en las posiciones \vec{r}_1 y \vec{r}_2 como se muestra en la Figura 3.1.

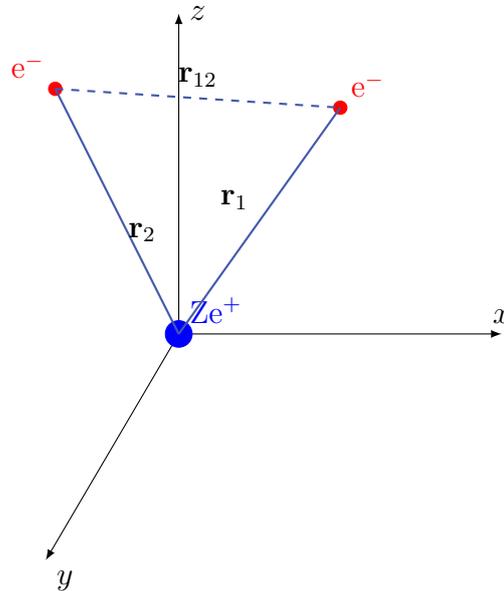


Figura 3.1 – Modelo del átomo de helio centrado en el origen de coordenadas cartesianas. Imagen generada con la ayuda de Chat GPT-3.5 [100].

El hamiltoniano (utilizando unidades atómicas $\hbar = e = m = 1$) de este sistema es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (3.1)$$

donde los dos primeros términos del lado derecho se refieren a las energías cinéticas de los electrones, y los últimos tres términos se refieren a la energía potencial. Los subíndices 1 y 2 del operador laplaciano indican que actúa sobre el electrón 1 y 2, respectivamente; $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ es la distancia entre los electrones y, $+Ze$ es la carga nuclear que para el átomo de helio es igual a 2.

3.1.1. Función de onda no-correlacionada

Las funciones de onda que se utilizan son del tipo hidrogenoide. De esta manera el estado base está descrito por

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) = AY_{0,0}(\theta_1, \phi_1)e^{-\alpha r_1}Y_{0,0}(\theta_2, \phi_2)e^{-\alpha r_2} \\ &= Be^{-\alpha r_1}e^{-\alpha r_2}.\end{aligned}\quad (3.2)$$

Puede observarse claramente que la función de onda sólo depende de la coordenada radial del electrón 1 y el electrón 2 debido a que $Y_{0,0}(\theta, \phi) = 1/\sqrt{4\pi}$. La expresión anterior la podemos reescribir como sigue:

$$\psi(r_1, r_2) = B\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2), \quad (3.3)$$

donde $B = \frac{A}{4\pi}$, es la constante de normalización y, $\varphi(r_i) = e^{-\alpha r_i}$ para $i = 1, 2$.

Cálculo de la energía

De acuerdo al principio variacional

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi(\vec{r}; \alpha_i) | \hat{H} | \psi(\vec{r}; \alpha_i) \rangle}{\langle \psi(\vec{r}; \alpha_i) | \psi(\vec{r}; \alpha_i) \rangle}, \quad (3.4)$$

habiendo calculado el funcional de la energía, se obtendrán las energías y funciones de onda óptimas mediante los parámetros variacionales $\{\alpha_i\}$; la función de onda puede estar o no normalizada.

Constante de normalización

Después de haber integrado sobre los ángulos de ambos electrones se obtiene $16\pi^2$, entonces:

$$\begin{aligned}\langle \psi(r_1, r_2) | \psi(r_1, r_2) \rangle &= 16\pi^2 B^2 \langle \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) | \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \rangle \\ &= 16\pi^2 B^2 \langle \varphi_1(r_1) | \varphi_1(r_1) \rangle \langle \varphi_2(r_2) | \varphi_2(r_2) \rangle.\end{aligned}\quad (3.5)$$

Dado que la variable de integración es muda, podemos hacer $r_1 = r_2 = r$, además como las funciones de onda de ambos electrones son semejantes podemos escribir $\varphi_1(r) = \varphi_2(r) = \varphi(r)$,

$$\langle \psi(r_1, r_2) | \psi(r_1, r_2) \rangle = 16\pi^2 B^2 \langle \varphi(r) | \varphi(r) \rangle \langle \varphi(r) | \varphi(r) \rangle, \quad (3.6)$$

de donde obtenemos

$$B = \frac{1}{4\pi \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r^2 dr} = \frac{\alpha^3}{\pi}. \quad (3.7)$$

Funcional de la energía

El funcional de la energía está dado de la siguiente manera:

$$\langle \psi(r_1, r_2) | \hat{H} | \psi(r_1, r_2) \rangle = \left\langle \psi(r_1, r_2) \left| -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \psi(r_1, r_2) \right\rangle, \quad (3.8)$$

podemos separar los elementos de matriz en energía cinética y energía potencial como se muestra a continuación (véase Apéndice 7.1).

Energía cinética

Para la energía cinética obtenemos que:

$$\langle \psi(r_1, r_2) | -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 | \psi(r_1, r_2) \rangle = -16\pi^2 B^2 \langle \varphi(r) | \varphi(r) \rangle \langle \varphi(r) | \nabla^2 | \varphi(r) \rangle. \quad (3.9)$$

Energía potencial

De manera similar para la energía potencial:

$$\begin{aligned} \langle \psi(r_1, r_2) | -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} | \psi(r_1, r_2) \rangle &= -16\pi^2 2B^2 Z \langle \varphi(r) | \varphi(r) \rangle \langle \varphi(r) | \frac{1}{r} | \varphi(r) \rangle \\ &+ 16\pi^2 B^2 \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_{>}} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle, \end{aligned} \quad (3.10)$$

donde $r_{>}$, es la mayor entre r_1 y r_2 . Por lo cual el funcional de la energía queda como:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= -16\pi^2 B^2 \langle \varphi(r) | \varphi(r) \rangle \langle \varphi(r) | \nabla^2 | \varphi(r) \rangle - 16\pi^2 2B^2 Z \langle \varphi(r) | \varphi(r) \rangle \langle \varphi(r) | \frac{1}{r} | \varphi(r) \rangle \\ &+ 16\pi^2 B^2 \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_{>}} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle. \end{aligned} \quad (3.11)$$

De la ec. (3.11) podemos obtener las energías para diferentes átomos helioides, para ello se varía la carga nuclear Z . A continuación se muestra el caso para $Z = 2$, en donde se obtuvo que el parámetro variacional que minimiza la energía es igual a $\alpha = 1.6875$ y la energía óptima igual a $E = -2.8476$ Hartrees [95, 97–99].

3.1.2. Función de onda en el espacio de momentos

La función de onda en el espacio de momentos se obtiene a través de la transformada de Fourier. Para un sistema de dos partículas la transformada de Fourier $\Phi(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$ de la función $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ está dada por:

$$\Phi(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = \int \frac{d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{p}_1 \cdot \vec{r}_1} e^{-i\vec{p}_2 \cdot \vec{r}_2} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (3.12)$$

Utilizando la separación de variables podemos escribir $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)$, entonces:

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{p}_1, \vec{p}_2) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\vec{r}_1 e^{-i\vec{p}_1 \cdot \vec{r}_1} \psi_1(\vec{r}_1) \times \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\vec{r}_2 e^{-i\vec{p}_2 \cdot \vec{r}_2} \psi_2(\vec{r}_2) \\ &= \phi_1(\vec{p}_1) \phi_2(\vec{p}_2). \end{aligned}$$

donde

$$\phi_j(\vec{p}_j) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\vec{r}_j e^{-i\vec{p}_j \cdot \vec{r}_j} \psi_j(\vec{r}_j), \quad j = 1, 2. \quad (3.13)$$

con $\psi_j(\vec{r}_j)$ dado por la ec. (3.2). Debido a que la entropía de Shannon está definida para la densidad de probabilidad de una partícula nos enfocaremos en obtener la transformada de Fourier de una

partícula. La densidad de probabilidad reducida de una partícula $\gamma(\vec{p})$ en el espacio de momentos está dada por:

$$\begin{aligned}\gamma(\vec{p}) &= \int |\Phi(\vec{p}, \vec{p}_2)|^2 d^3\vec{r}_2 = \int \phi_1^*(\vec{p})\phi_1(\vec{p})\phi_2^*(\vec{p}_2)\phi_2(\vec{p}_2)d^3\vec{p}_2 \\ &= |\phi_1(\vec{p})|^2.\end{aligned}\quad (3.14)$$

La función de onda variacional del helio libre está dada por la ec. (3.2), así la transformada de Fourier de $\psi_1(r_1)$ está dada por la ec. (3.13), y al integrar sobre los ángulos se obtiene

$$\phi_1(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{2}{p} \int_0^\infty e^{-\alpha r_1} \sin(pr_1) r_1 dr_1 = \frac{\sqrt{2\alpha^3}}{\pi} \frac{2\alpha}{(\alpha^2 + p^2)^2}.\quad (3.15)$$

La función $\phi_1(p)$ está normalizada a la unidad. Esto es debido a que al estar normalizada en el espacio de posiciones, automáticamente está normalizada en el espacio de momentos, de acuerdo con el Teorema de Plancherel [95].

3.1.2.1. Entropía de Shannon

La entropía de Shannon para una distribución de probabilidad $\rho(\vec{r})$, es definida de la siguiente manera:

$$S_r = - \int \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) d^3\vec{r},\quad (3.16)$$

esta medida está dada para la distribución de un electrón, así, la densidad de probabilidad $\rho(\vec{r})$ debe estar normalizada a la unidad. La densidad de probabilidad la podemos escribir de la siguiente manera:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} |\varphi(r)|^2 \int_0^\infty |\varphi(r_2)|^2 r_2^2 dr_2 = |\varphi(r)|^2.\quad (3.17)$$

Al sustituir la ec. (3.17) en (3.16) y hacer un poco de álgebra la entropía de Shannon se reduce a:

$$S_r = - \int_0^\infty e^{-2\alpha r} \ln[e^{-2\alpha r}] r^2 dr - \ln \left[\frac{1}{4\pi} \right] \cong 2.5749.\quad (3.18)$$

De manera similar en el espacio de momentos, la entropía de Shannon está dada por:

$$S_p = - \int \gamma(\vec{p}) \ln \gamma(\vec{p}) d^3\vec{p}.\quad (3.19)$$

Por lo cual,

$$S_p = -4\pi \int_0^\infty \left\{ \frac{\sqrt{2\alpha^3}}{\pi} \frac{2\alpha}{(\alpha^2 + p^2)^2} \right\}^2 \ln \left\{ \frac{\sqrt{2\alpha^3}}{\pi} \frac{2\alpha}{(\alpha^2 + p^2)^2} \right\}^2 p^2 dp \cong 3.9916\quad (3.20)$$

Además, puede verificarse que se cumple la relación de incertidumbre de posición-momento ec. (2.26) $S_r + S_p \cong 6.5666 \geq 6.43419$ [101].

3.1.3. Función de onda con correlación electrónica

En este caso usamos una función de onda con correlación electrónica, para ello utilizamos la siguiente función de onda:

$$\psi(r_1, r_2, r_{12}) = B e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2} (1 + b r_{12}), \quad (3.21)$$

donde r_{12} es la distancia entre el electrón 1 y el electrón 2, α y b son parámetros variacionales. La expresión anterior la podemos reescribir mediante coordenadas de Hylleraas, las cuales están definidas como:

$$\begin{aligned} s &= r_1 + r_2, \\ t &= -r_1 + r_2, \\ u &= r_{12}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Entonces podemos escribir la función de onda como:

$$\psi(s, u) = B e^{-\alpha s} (1 + b u). \quad (3.23)$$

Cálculo de la energía

Para el cálculo de la energía se procede de manera similar al caso sin correlación pero se tiene que convertir el operador hamiltoniano a las nuevas coordenadas, así, después de realizar dicho procedimiento [102] (véase Apéndice 7.2) se obtiene:

$$\begin{aligned} \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau &= \int \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 + \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} \left[\frac{2s(u^2 - t^2)}{u(s^2 - t^2)} \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} \left[\frac{2t(s^2 - u^2)}{u(s^2 - t^2)} \right] - \frac{4sZ\psi^2}{s^2 - t^2} + \frac{\psi^2}{u} \right\} d\tau. \end{aligned} \quad (3.24)$$

donde, $d\tau = \pi^2 (s^2 - t^2) u ds du dt$ (véase Apéndice 7.3). A partir de dicho funcional de la energía podemos obtener la energía y función de onda óptima, pero a diferencia del caso anterior se utilizará el principio variacional en las nuevas coordenadas

$$E_0 \leq \frac{\int \psi^*(s, t, u) \hat{H} \psi(s, t, u) d\tau}{\int \psi^*(s, t, u) \psi(s, t, u) d\tau}, \quad (3.25)$$

lo anterior se hace con la idea de optimizar el costo computacional, ya que es mucho más simple evaluarlo de esta manera. Podemos observar que la función de onda no tiene dependencia sobre la variable t por ello en el hamiltoniano podemos omitir las derivadas sobre dicha variable, es decir,

$$\int \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 + \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} \left[\frac{2s(u^2 - t^2)}{u(s^2 - t^2)} \right] - \frac{4sZ\psi^2}{s^2 - t^2} + \frac{\psi^2}{u} \right\} d\tau. \quad (3.26)$$

Después de evaluar la ec. (3.25) utilizando *Mathematica 11.0*, obtenemos que los parámetros variacionales que minimizan la energía dan $\alpha = 1.8496$ y $b = 0.3657$; la energía óptima da como resultado $E = -2.8911$ Hartrees.

En la ec. (3.24) la función ψ no está normalizada, por lo que se procede a normalizarla.

3.1.3.1. Entropía de Shannon

Para obtener la entropía de Shannon, la manera más simple de realizar el cálculo es regresando a las coordenadas esféricas polares. En este caso podemos escribir la densidad de probabilidad [103–105] como:

$$\rho(r_1) = \frac{2\pi}{r_1} \left\{ \int_0^{r_1} dr_2 r_2 \int_{r_1-r_2}^{r_1+r_2} dr_{12} r_{12} \psi^2 + \int_{r_1}^{\infty} dr_2 r_2 \int_{r_2-r_1}^{r_2+r_1} dr_{12} r_{12} \psi^2 \right\}, \quad (3.27)$$

donde ψ está dada por la ec. (3.21). Esta densidad de probabilidad está normalizada a la unidad,

$$1 = \int \int \int \rho(r_1) r_1^2 \sin \theta dr_1 d\theta d\varphi. \quad (3.28)$$

De esta manera al evaluar la entropía de Shannon obtenemos

$$S_r = -4\pi \int_0^{\infty} \rho(r_1) \ln \rho(r_1) r_1^2 dr_1 = 2.60159, \quad (3.29)$$

cuyo valor es mayor que la obtenida con la función de onda sin correlación electrónica (3.18).

3.2. Helio confinado dentro de una caja esférica impenetrable

El átomo de helio confinado con correlación electrónica es un sistema que ya no permite obtener una solución exacta y, por ello se han aplicado diferentes métodos que nos permiten obtener la solución de este sistema de una manera muy precisa. Por otro lado los sistemas confinados añaden una complejidad aún mayor, el primer trabajo fue publicado por Ten Seldam y De Groot en 1952 [106], posterior a ellos se han diversificado los métodos que permiten obtener la energía del estado base de una manera muy precisa utilizando métodos sumamente complicados y en algunos casos de un alto poder de procesamiento de cómputo para poder resolver la cantidad de ecuaciones involucradas, los métodos van desde: Hartree-Fock [107, 108], teoría de perturbaciones independiente del tiempo [109], el método variacional lineal y no lineal [109–120], entre otros [121–128].

En este caso se procede desde un enfoque variacional, a continuación se muestra el estudio del átomo de helio dentro de una caja esférica impenetrable, en donde podemos cambiar el tamaño de la cavidad al modificar el radio de confinamiento r_0 (ver Figura 3.2). La función de la energía potencial se escribe de la siguiente manera,

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \begin{cases} -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, & r_1, r_2 < r_0 \\ \infty, & r_1, r_2 \geq r_0 \end{cases}, \quad (3.30)$$

donde r_1 es la distancia del núcleo al electrón 1, r_2 es la distancia del núcleo al electrón 2 y $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ es la distancia del electrón 1 al electrón 2, respectivamente. Dentro de la barrera $r_1, r_2 < r_0$ el potencial está dado por la interacción coulombiana entre cada electrón y el núcleo, y la interacción entre los electrones.

El procedimiento que se realiza para la obtención de la energía es similar al que se realizó para el caso libre, pero con la diferencia de que en el funcional de la energía el límite de la variable radial de integración no va de 0 al infinito sino a r_0 .

3.2.1. Función de onda no-correlacionada

De acuerdo al método variacional directo, la función de onda se construye al utilizar la función de onda del caso libre multiplicada por una función de corte, en este caso utilizaremos $\chi(r_1, r_2; r_0) = \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right) \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)$, entonces

$$\psi_0(r_1, r_2) = B e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right) \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right). \quad (3.31)$$

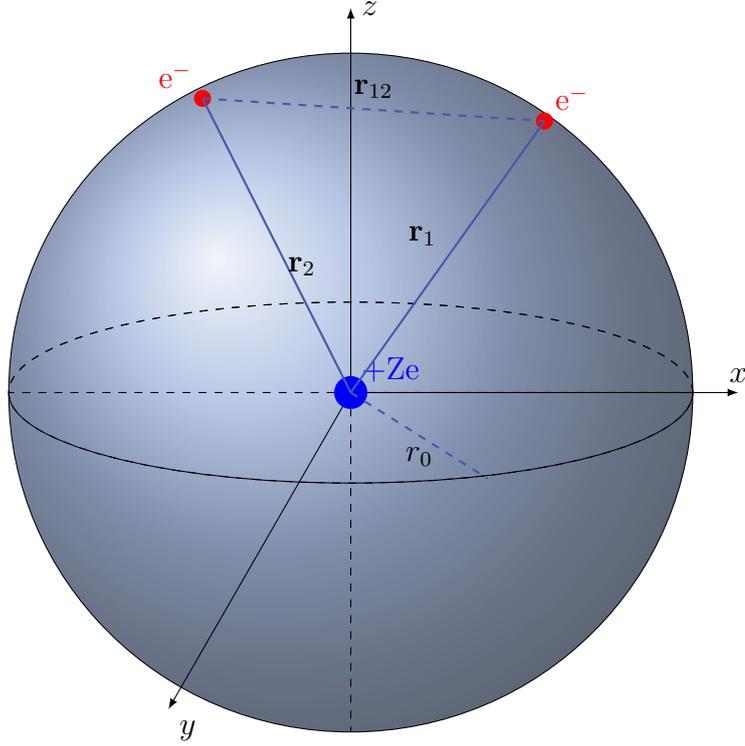


Figura 3.2 – Modelo del átomo de helio confinado en una cavidad esférica impenetrable de radio r_0 . Imagen generada con la ayuda de Chat GPT-3.5 [100].

Cálculo de la energía

Constante de normalización

En este caso al evaluar la constante de normalización obtenemos lo siguiente:

$$B = \frac{1}{4\pi \int_0^{r_0} e^{-2\alpha r} \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^2 r^2 dr} = \frac{e^{2r_0\alpha} r_0^2 \alpha^5}{\pi[-3 - r_0\alpha(3 + r_0\alpha) + e^{2r_0\alpha}(3 + r_0\alpha(-3 + r_0\alpha))]} \quad (3.32)$$

Funcional de la energía

Siguiendo un procedimiento semejante al caso libre, el funcional de la energía se evalúa de la siguiente manera:

$$E = \langle \psi(r_1, r_2) | \hat{H} | \psi(r_1, r_2) \rangle, \quad (3.33)$$

así obtenemos

$$\begin{aligned} & -16\pi^2 B^2 \int_0^{r_0} |\varphi(r)|^2 r^2 dr \int_0^{r_0} \varphi(r) \frac{d^2}{dr^2} \varphi(r) r^2 dr - 64\pi^2 B^2 \int_0^{r_0} |\varphi(r)|^2 r^2 dr \int_0^{r_0} |\varphi(r)|^2 r dr \\ & + 16\pi^2 \int_0^{r_0} |\varphi(r_1)|^2 r_1^2 dr_1 \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} |\varphi(r_2)|^2 r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^{r_0} \varphi(r_2) r_2 dr_2 \right] \geq E_0, \end{aligned} \quad (3.34)$$

donde, $\varphi(r) = e^{-\alpha r} \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)$, $\varphi(r_i) = e^{-\alpha r_i} \left(1 - \frac{r_i}{r_0}\right)$ para $i = 1, 2$. El procedimiento que se realiza es: definir el valor de la constante de normalización, luego se evalúa el funcional de la energía, posteriormente se fija un radio de confinamiento y finalmente, se utiliza la herramienta de *FindMinimum[]* incluida en *Mathematica 11* que nos arroja como resultado el parámetro variacional α que hacen a la energía y función de onda óptimas. El procedimiento se repite para cada radio de confinamiento. Los resultados se muestran en la Tabla 3.1.

3.2.2. Función de onda en el espacio de momentos

La transformada de Fourier para el caso confinado resulta sumamente sencillo siguiendo un procedimiento similar al caso libre de confinamiento. La función de onda para un electrón va como:

$$\psi(r; r_0) = A_1 e^{-\alpha r} \left(1 - \frac{r}{r_0}\right), \quad (3.35)$$

entonces la transformada de Fourier se obtiene al evaluar lo siguiente:

$$\phi_1(p; r_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{2}{p} \int_0^{r_0} \psi(r; r_0) \sin(pr) r dr, \quad (3.36)$$

después de evaluar la expresión anterior obtenemos:

$$\begin{aligned} \phi_1(p; r_0) = & \left\{ \sqrt{2} e^{-r_0 \alpha} (2e^{r_0 \alpha} p (\alpha^2 (-3 + r_0 \alpha) + p^2 (1 + r_0 \alpha)) + 2p (p^2 (-1 + r_0 \alpha) \right. \\ & \left. + \alpha^2 (3 + r_0 \alpha)) \cos(pr_0) + (-p^4 r_0 - 6p^2 \alpha + \alpha^3 (2 + r_0 \alpha)) \sin(pr_0) \right\} \\ & \times \left\{ \sqrt{\frac{e^{-2r_0 \alpha} (-3 - r_0 \alpha (3 + r_0 \alpha) + e^{2r_0 \alpha} (3 + r_0 \alpha (-3 + r_0 \alpha)))}{r_0^2 \alpha^5}} p \pi r_0 (p^2 + \alpha^2)^3 \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Esta función resultó más complicada que en el caso libre (3.15).

3.2.3. Funciones de onda con correlación electrónica

En este caso se utilizan tres diferentes funciones de onda con correlación electrónica "muy simples". Primero se presentan en coordenadas esféricas polares y después se reescriben en coordenadas de Hylleraas,

$$\begin{aligned} \psi_1(s, t, u) &= B_1 e^{-\alpha(r_1+r_2)} (1 + \beta r_{12}) \chi(r_1, r_2; r_0) \\ &= B_1 e^{-\alpha s} (1 + \beta u) \chi(s, t; r_0), \end{aligned} \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} \psi_2(s, t, u) &= B_2 e^{-\alpha(r_1+r_2)} [1 + \beta r_{12} + \gamma (-r_1 + r_2)^2] \chi(r_1, r_2; r_0) \\ &= B_2 e^{-\alpha s} (1 + \beta u + \gamma t^2) \chi(s, t; r_0), \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned}\psi_3(s, t, u) &= B_3 e^{-\alpha(r_1+r_2)} [1 + \beta r_{12} + \gamma(-r_1 + r_2)^2 + \delta(r_1 + r_2)^2] \chi(r_1, r_2; r_0) \\ &= B_3 e^{-\alpha s} (1 + \beta u + \gamma t^2 + \delta s^2) \chi(s, t; r_0),\end{aligned}\quad (3.40)$$

donde $\chi(s, t; r_0) = (r_0 - r_1)(r_0 - r_2) = (r_0 - \frac{s-t}{2})(r_0 - \frac{s+t}{2})$ es la función de corte, y α, β, γ y δ son los parámetros variacionales.

Por completitud de nuestro trabajo se añaden dos funciones más complejas, usadas por Montgomery [96]

$$\psi_k(s, t, u) = B \sum_{n,m,\ell} C_{nlm} e^{-\alpha s} s^n t^m u^\ell \chi(s, t; r_0), \quad (3.41)$$

donde el subíndice de la función de onda $k = 4$ denota una función de onda con 7 términos; mientras que $k = 5$ denota una función de onda con 70 términos y $n + m + l \leq 2, 7$, respectivamente y C_{nlm} son los parámetros variacionales. Las funciones ψ_1 y ψ_2 ya se habían empleado y reportado en la literatura [129, 130].

Cálculo de la energía

El funcional de la energía a minimizar es de la forma

$$E_0 \leq \frac{\int \psi^*(s, t, u) \hat{H} \psi(s, t, u) d\tau}{\int \psi^*(s, t, u) \psi(s, t, u) d\tau}. \quad (3.42)$$

Para el caso confinado se han manejado diferentes expresiones [106, 120, 131, 132] que permiten evaluar las integrales involucradas en el funcional de la energía; dichas expresiones son equivalentes. La expresión utilizada en este caso fue la siguiente:

$$\begin{aligned}\int f d\tau &= 2\pi^2 \int_0^{r_0} ds \int_0^s dt \int_t^s f(s, t, u) (s^2 - t^2) u du \\ &+ 2\pi^2 \int_{r_0}^{2r_0} ds \int_0^{2r_0-s} dt \int_t^s f(s, t, u) (s^2 - t^2) u du,\end{aligned}\quad (3.43)$$

donde f puede ser $\psi \hat{H} \psi$ o la densidad de probabilidad ψ^2 . De esta manera se procede a evaluar las funciones de onda (3.38), (3.39) y (3.40). Después de calcular el funcional de la energía (3.42) se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 3.1, donde adicionalmente se pueden observar los valores de la energía para la función sin correlación electrónica. De manera gráfica el comportamiento de la energía se puede apreciar en la Figura 3.3.

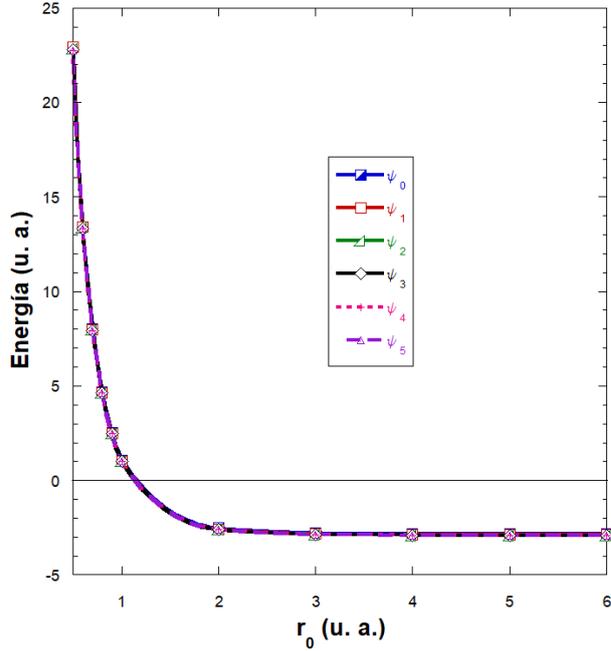


Figura 3.3 – Comportamiento de la energía para el átomo de helio en el estado base usando diferentes funciones de onda variando el radio de confinamiento r_0 . Se comparan los resultados con los obtenidos por Montgomery usando las funciones de onda ψ_4 y ψ_5 dadas por la ec. 3.41.

r_0 (a.u.)	$E(\psi_0)$	$E(\psi_1)$	$E(\psi_2)$	$E(\psi_3)$	$E(\psi_4)$	$E(\psi_5)$
0.5000	22.9229	22.9043	22.8321	22.7765	22.7426	22.7413
0.6000	13.4250	13.3986	13.3645	13.3421	13.3204	13.3181
0.7000	7.9968	7.9642	7.9490	7.9382	7.9278	7.9252
0.8000	4.6656	4.6282	4.6224	4.6201	4.6120	4.6104
0.9000	2.5117	2.4706	2.4691	2.4706	2.4642	2.4632
1.0000	1.0625	1.0186	1.0185	1.0214	1.0163	1.0157
2.0000	-2.5284	-2.5797	-2.5976	-2.5994	-2.5977	-2.6040
3.0000	-2.7935	-2.8419	-2.8651	-2.8659	-2.8679	-2.8724
4.0000	-2.8301	-2.8763	-2.8955	-2.8960	-2.8981	-2.9004
5.0000	-2.8391	-2.8843	-2.9003	-2.9007	-2.9023	-2.9034
6.0000	-2.8425	-2.8871	-2.9015	-2.9018	-2.9029	-2.9036
10.0000	-2.8462	-2.8900	-2.9022	-2.9026	-2.9033	-2.9037
∞	-2.84766	-2.8911	-2.9024	-2.9027	-2.9034	-2.9037

Tabla 3.1 – Energía para el estado base usando diferentes funciones de onda con correlación electrónica (ψ_i , con $i = 1, \dots, 5$) y no correlacionada (ψ_0) en función del radio de confinamiento r_0 .

3.2.4. Enfoque informacional

3.2.4.1. Entropía de Shannon

A continuación se muestra la manera de obtener la entropía de Shannon en el espacio de posiciones para el caso confinado:

$$S(\rho_i) = -4\pi \int_0^{r_0} \rho_i(r_1) \ln \rho_i(r_1) r_1^2 dr_1, \quad (3.44)$$

donde $\rho_i(r_1)$ es la densidad de probabilidad de una partícula. Para $i=0$, se procede se la siguiente manera: $\rho_0 = |\psi_0(r_1, r_2)|^2 = |\varphi(r_1)\varphi(r_2)|^2$ utilizamos

$$\rho_0(r_1) = \frac{1}{4\pi} |\varphi(r_1)|^2 \int_0^{r_0} |\varphi(r_2)|^2 r_2^2 dr_2 = |\varphi(r_1)|^2. \quad (3.45)$$

mientras que para $i = 1, 2$ y 3 . Tenemos

$$\rho_i(r_1) = \frac{2\pi}{r_1} \left\{ \int_0^{r_1} dr_2 r_2 \int_{r_1-r_2}^{r_1+r_2} dr_{12} r_{12} \psi_i^2 + \int_{r_1}^{r_0} dr_2 r_2 \int_{r_2-r_1}^{r_2+r_1} dr_{12} r_{12} \psi_i^2 \right\}, \quad (3.46)$$

donde ψ_i para $i = 1, 2$ y 3 , están dadas por las ecuaciones (3.38), (3.39) y (3.40), respectivamente. De esta manera, después de haber obtenido las funciones de onda óptimas que minimizan la energía se evalúa la expresión (3.44) para cada radio de confinamiento.

En el espacio de momentos, la entropía de Shannon para el caso sin correlación electrónica se obtiene al evaluar la siguiente expresión:

$$S_p = -4\pi \int_0^{r_0} |\phi_1(p; r_0)|^2 \ln |\phi_1(p; r_0)|^2 p^2 dp, \quad (3.47)$$

donde $\phi_1(p)$ está dada por la ec. (3.37). Por lo cual, se obtiene la entropía de Shannon variando el radio de confinamiento r_0 . Los resultados se pueden apreciar en la Tabla 3.2, así como gráficamente en la Figura 3.4, se puede ver que a medida que aumenta el radio de confinamiento los valores de S_r tienden hacia el caso libre de confinamiento. Adicionalmente, se anexó la desigualdad de BBM que se cumple en todo momento. La entropía de Shannon para el caso con correlación electrónica en el espacio de momentos resulta altamente complicado (es decir, de forma analítica), y hasta donde sabemos es un problema abierto, y se decidió trabajar únicamente en el espacio de posiciones. Al evaluar la expresión (3.44) se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 3.3 y en la Figura 3.5.

3.2.4.2. Entropía de Kullback-Leibler

La entropía de Kullback-Leibler [135] conocida como entropía de la divergencia para una distribución de probabilidad continua $\rho(\vec{r})$, relativa a una distribución $\rho_{ref}(\vec{r})$ está definida como:

$$KL(\rho, \rho_{ref}) = \int \rho(\vec{r}) \ln \frac{\rho(\vec{r})}{\rho_{ref}(\vec{r})} d\vec{r} \quad (3.48)$$

$r_0(\text{u.a.})$	S_r	S_p	$S_r + S_p$
0.5000	-1.5142	8.0679	6.5537
1.0000	0.3867	6.1186	6.5053
1.5000	1.3613	5.1236	6.4849
2.0000	1.9117	4.5752	6.4869
3.0000	2.3673	4.1501	6.5174
4.0000	2.4906	4.0498	6.5404
5.0000	2.5310	4.0206	6.5112
6.0000	2.5481	4.0090	6.5571
∞	2.5749	3.9916	6.5665

Tabla 3.2 – Resultados de la entropía de Shannon en el espacio de posiciones y de momentos para el átomo de helio en el estado base variando el radio de confinamiento r_0 . La función de onda utilizada fue ψ_0 .

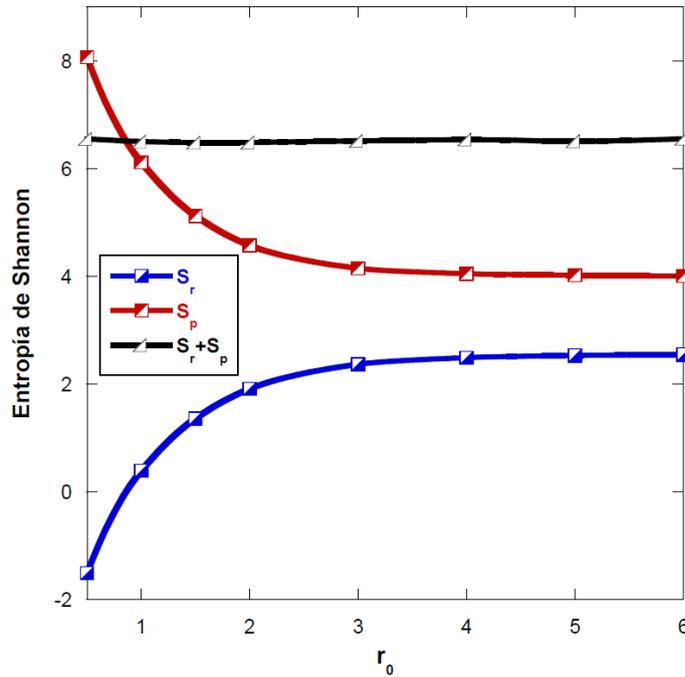


Figura 3.4 – Entropía de Shannon en el espacio de posiciones y de momentos para el átomo de helio en el estado base variando el radio de confinamiento r_0 . La función de onda utilizada fue ψ_0 .

donde

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int \rho_{ref}(\vec{r}) d\vec{r} = 1, \quad (3.49)$$

r_0 (a.u.)	$S(\rho_0)$	$S(\rho_1)$	$S(\rho_2)$	$S(\rho_3)$	$S(\rho_4)$	$S(\rho_5)$	ref. [29]
0.5000	-1.5142	-1.5129	-1.5181	-1.5181	-1.5257	-1.5247	
0.6000	-0.9986	-0.9967	-1.0012	-1.0065	-1.0083	-1.0068	
0.7000	-0.5696	-0.5670	-0.5708	-0.5747	-0.5767	-0.5752	
0.8000	-0.2046	-0.2013	-0.2041	-0.2066	-0.2086	-0.2075	
0.9000	0.1109	0.1148	0.1131	0.1123	0.1095	0.1108	0.1515
1.0000	0.3867	0.3914	0.3910	0.3919	0.3874	0.3898	
2.0000	1.9117	1.9263	1.9587	1.9627	1.9548	1.9735	2.0097
3.0000	2.3673	2.3902	2.4777	2.4803	2.4839	2.5124	2.5241
4.0000	2.4906	2.5161	2.6229	2.6243	2.6381	2.6654	2.6197
5.0000	2.5310	2.5571	2.6628	2.6642	2.6798	2.6986	2.6651
6.0000	2.5481	2.5743	2.6768	2.6783	2.6883	2.7042	2.7042
10.0000	2.5673	2.5937	2.6900	2.6919	2.7029	2.7050	2.7106
∞	2.5749	2.60159	2.6945	2.6967	2.7035	2.7051	2.7117

Tabla 3.3 – Entropía de Shannon variando el radio de confinamiento r_0 . Se comparan los resultados con los reportados por Sen [29], en donde se empleó el método del funcional de la densidad BLYP (Becke, Lee, Yang y Parr) [133, 134].

esta medida cumple la siguiente desigualdad,

$$KL(\rho, \rho_{ref}) \geq 0. \quad (3.50)$$

Además, cuando $\rho(\vec{r}) = \rho_{ref}(\vec{r}) \Leftrightarrow KL(\rho, \rho_{ref}) = 0$. En este caso, nuestra densidad de referencia es la densidad de probabilidad asociada a la función de onda sin correlación electrónica, es decir $\rho_0(r_1)$. Por lo cual se procede a evaluar lo siguiente:

$$KL(\rho_i) = 4\pi \int_0^{r_0} \rho_i(r_1) \ln \frac{\rho_i(r_1)}{\rho_0(r_1)} r_1^2 dr_1, \quad (3.51)$$

para $i = 1, 2$ y 3 . Al evaluar la expresión (3.51) se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 3.4 y en la Figura 3.6.

$r_0(\text{u.a.})$	$KL(\rho_1)$	$KL(\rho_2)$	$KL(\rho_3)$	$KL(\rho_4)$	$KL(\rho_5)$
0.5000	0.000005	0.000128	0.000454	0.000734	
0.6000	0.000010	0.000068	0.000417	0.000451	
0.7000	0.000016	0.000026	0.000232	0.000225	0.002930
0.8000	0.000024	51e-7	0.000102	0.000086	0.000230
0.9000	0.000032	59e-7	0.000035	0.000020	0.000040
1.0000	0.000041	0.000031	0.000041	0.000009	0.000020
2.0000	0.000146	0.002042	0.002289	0.002324	0.003900
3.0000	0.000223	0.005651	0.005805	0.007547	0.012139
4.0000	0.000243	0.006558	0.006611	0.009679	0.014846
5.0000	0.000246	0.006190	0.006225	0.009300	0.012862
6.0000	0.000247	0.005819	0.005857	0.007985	0.010715
10.0000	0.000247	0.005243	0.005297	0.007418	0.007856
∞	0.000251	0.004969	0.005034		

Tabla 3.4 – Entropía de Kullback-Leibler variando el radio de confinamiento r_0 .

3.2.4.3. Desequilibrio

Similarmente, el Desequilibrio nos da una medida de la separación entre dos distribuciones, es decir, mide la distancia de la desviación con respecto a la equiprobabilidad, también conocida como estado de equilibrio. Podemos definir el Desequilibrio [136, 137] de N elementos, al imponer $D > 0$ (que garantiza la positividad) y $D = 0$ (en el límite de equiprobabilidad). La solución directa consiste en sumar las distancias cuadráticas de cada estado a la equiprobabilidad de la siguiente manera:

$$D = \sum_{i=1}^N \left(p_i - \frac{1}{N} \right)^2, \quad (3.52)$$

en el límite $N \rightarrow \infty$, y donde $\int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx = 1$, el Desequilibrio se reduce a:

$$D(\rho_i) = 4\pi \int_0^{r_0} \rho_i^2(r_1) r_1^2 dr_1. \quad (3.53)$$

donde $i = 0, 1, 2$ y 3 . Al evaluar la expresión (3.53) se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 3.5 y en la Figura 3.6.

$r_0(\text{u.a.})$	$D(\rho_0)$	$D(\rho_1)$	$D(\rho_2)$	$D(\rho_3)$	$D(\rho_4)$	$D(\rho_5)$
0.5000	6.6312	6.6348	6.5857	6.5612	6.5506	6.5368
0.6000	3.9972	4.0211	3.9961	4.0590	3.9803	3.9667
0.7000	2.6232	2.6589	2.6452	2.6297	2.6380	2.6275
0.8000	1.8322	1.8754	1.8683	1.8573	1.8635	1.8573
0.9000	1.3423	1.3908	1.3877	1.3800	1.3844	1.3809
1.0000	1.0210	1.0737	1.0731	1.0681	1.0716	1.0691
2.0000	0.1979	0.2811	0.2847	0.2844	0.2882	0.2865
3.0000	0.0911	0.2054	0.2053	0.2051	0.2080	0.2063
4.0000	0.0587	0.1943	0.1932	0.1931	0.1946	0.1933
5.0000	0.0446	0.1921	0.1913	0.1912	0.1920	0.1913
6.0000	0.0371	0.1915	0.1909	0.1908	0.1916	0.1911
10.0000	0.0260	0.1910	0.1908	0.1907	0.1910	0.1910
∞	0.1912	0.1909	0.1908	0.1907	0.1910	0.1910

Tabla 3.5 – Desequilibrio variando el radio de confinamiento r_0 .

3.2.4.4. Entropía de Tsallis

La entropía de Tsallis [138, 139] es una medida entrópica muy interesante, ya que en casos específicos podemos recuperar la entropía de Shannon y el Desequilibrio, ésta se define como sigue:

$$S_q(\rho_i) \equiv \frac{1}{q-1} \left(1 - 4\pi \int_0^{r_0} \rho_i^q(r_1) r_1^2 dr_1 \right), \quad (3.54)$$

donde $i = 0, 1, 2$ y 3 . El índice q desempeña un papel crucial en la identificación de la magnitud de las correlaciones en un sistema para valores alrededor de 1. En el límite $q \rightarrow 1$, $S_q \rightarrow S_r$, y $q = 2$, $S_{q=2} = 1 - D$, respectivamente. Al evaluar la expresión (3.54) tomando valores de $q \in [0.5 - 0.9]$, se obtienen los resultados mostrados en las Tablas: 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9, así como gráficamente en la Figura 3.7. Dichos valores de q se eligieron ya que Nasser *et al.* [140], mostraron que son los valores para los cuales se capta en mayor medida la variación de la correlación electrónica para diferentes potenciales.

$r_0(\text{u.a.})$	$S_{0.5}$	$S_{0.6}$	$S_{0.7}$	$S_{0.8}$	$S_{0.9}$
0.5000	4.9106	6.9037	10.6779	19.0041	45.8481
0.6000	3.9397	7.7239	15.7757	35.8074	107.781
0.7000	4.1245	7.1968	13.3494	27.8132	77.2776
0.8000	4.3182	6.8189	11.6132	22.4246	58.0869
0.9000	4.5211	6.5479	10.3287	18.6162	45.2703
1.0000	4.7335	6.3570	9.3561	15.8279	36.3145
2.0000	7.3263	6.5828	6.4152	7.1070	10.5431
3.0000	10.0022	7.9559	6.8673	6.6583	8.3774
4.0000	11.7471	8.9127	7.4249	6.9914	8.5504
5.0000	12.6783	9.4053	7.7300	7.2202	8.7936
6.0000	13.1677	9.6579	7.8896	7.3479	8.9451
10.0000	13.7655	9.9697	8.0941	7.5203	9.1631
∞	14.0000	10.1009	8.1857	7.6022	9.2724

Tabla 3.6 – Entropía de Tsallis variando el radio de confinamiento r_0 , $S_q(\psi_0)$

$r_0(\text{u.a.})$	$S_{0.5}$	$S_{0.6}$	$S_{0.7}$	$S_{0.8}$	$S_{0.9}$
0.5000	-0.8993	-0.9958	-1.1025	-1.2223	-1.3579
0.6000	-0.5664	-0.6437	-0.7235	-0.8077	-0.8982
0.7000	-0.2110	-0.2867	-0.3579	-0.4272	-0.4964
0.8000	0.1629	0.0729	-0.0052	-0.0753	-0.1401
0.9000	0.5522	0.4331	0.3349	0.2516	0.1792
1.0000	0.9537	0.7920	0.6625	0.5563	0.4674
2.0000	5.0404	3.9654	3.2078	2.6562	2.2432
3.0000	7.9496	5.8131	4.4409	3.5153	2.8644
4.0000	9.4516	6.6182	4.9057	3.8012	3.0499
5.0000	10.1803	6.9653	5.0885	3.9056	3.1136
6.0000	10.5467	7.1295	5.1717	3.9518	3.1411
10.0000	10.9737	7.3177	5.2665	4.0043	3.1722
∞	11.1310	7.3898	5.3038	4.0252	3.1847

Tabla 3.7 – Entropía de Tsallis variando el radio de confinamiento r_0 , $S_q(\psi_1)$

$r_0(\text{u.a.})$	$S_{0.5}$	$S_{0.6}$	$S_{0.7}$	$S_{0.8}$	$S_{0.9}$
0.5000	-0.9037	-1.0005	-1.1076	-1.2275	-1.3633
0.6000	-0.5713	-0.6488	-0.7286	-0.8128	-0.9030
0.7000	-0.2161	-0.2916	-0.3627	-0.4317	-0.5006
0.8000	0.1583	0.0686	-0.0092	-0.0790	-0.1433
0.9000	0.5489	0.4301	0.3322	0.2492	0.1771
1.0000	0.9528	0.7911	0.6618	0.5557	0.4669
2.0000	5.1925	4.0783	3.2910	2.7173	2.2879
3.0000	8.5624	6.2191	4.7127	3.6994	2.9907
4.0000	10.4632	7.2303	5.2867	4.0448	3.2095
5.0000	11.3987	7.6572	5.4993	4.1591	3.2752
6.0000	11.8670	7.8501	5.5880	4.2038	3.2994
10.0000	12.3910	8.0533	5.6783	4.2481	3.3228
∞	12.5559	8.1197	5.7085	4.2632	3.3309

Tabla 3.8 – Entropía de Tsallis variando el radio de confinamiento r_0 , $S_q(\rho_2)$

$r_0(\text{u.a.})$	$S_{0.5}$	$S_{0.6}$	$S_{0.7}$	$S_{0.8}$	$S_{0.9}$
0.5000	-0.9048	-1.0017	-1.1089	-1.2291	-1.3657
0.6000	-0.5770	-0.6555	-0.7364	-0.8218	-0.9135
0.7000	-0.2217	-0.2971	-0.3680	-0.4367	-0.5051
0.8000	0.1529	0.0636	-0.0136	-0.0828	-0.1465
0.9000	0.5445	0.4264	0.3292	0.2469	0.1756
1.0000	0.9506	0.7897	0.6610	0.5556	0.4673
2.0000	5.2004	4.0855	3.2974	2.7229	2.2926
3.0000	8.5568	6.2187	4.7145	3.7021	2.9935
4.0000	10.4355	7.2191	5.2831	4.0445	3.2105
5.0000	11.3500	7.6381	5.4928	4.1578	3.2759
6.0000	11.8016	7.8259	5.5800	4.2022	3.3002
10.0000	11.8016	7.8259	5.5800	4.2022	3.3002
∞	12.4632	8.0896	5.6999	4.2621	3.3324

Tabla 3.9 – Entropía de Tsallis variando el radio de confinamiento r_0 , $S_q(\rho_3)$

3.2.4.5. Información de Fisher

La información de Fisher [77, 78] para el caso confinado se evalúa de la siguiente manera

$$F_r[\rho_i] = 4\pi \int_0^{r_0} \frac{|\vec{\nabla}\rho_i(r_1)|^2}{\rho_i(r_1)} r_1^2 dr_1, \quad (3.55)$$

donde $i = 0, 1, 2$ y 3 . Al evaluar la expresión (3.55) se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 3.10 y en la Figura 3.5.

r_0 (u.a.)	$F(\rho_0)$	$F(\rho_1)$	$F(\rho_2)$	$F(\rho_3)$	$F(\rho_4)$	$F(\rho_5)$
0.5000	162.8630	163.0390	162.0410	161.7340	161.2689	161.2538
0.6000	114.0970	114.2670	113.6650	113.9770	113.1685	113.1407
0.7000	84.7479	84.9055	84.5395	84.2250	84.2253	84.1911
0.8000	65.7525	65.8954	65.6859	65.4887	65.4813	65.4586
0.9000	52.7805	52.9089	52.8098	52.7006	52.6826	52.6693
1.0000	43.5506	43.6660	43.6465	43.6093	43.5855	43.5718
2.0000	15.5226	15.5492	15.7301	15.7533	15.9347	15.8322
3.0000	12.0992	12.1025	12.1394	12.1513	12.3025	12.1852
4.0000	11.5676	11.5775	11.5694	11.5810	11.6588	11.5748
5.0000	11.4576	11.4751	11.4778	11.4887	11.5274	11.4819
6.0000	11.4243	11.4459	11.4604	11.4708	11.5050	11.4698
10.0000	10.2788	11.4241	11.4545	11.4636	11.4675	11.4683
∞	11.3906	11.4189	11.4552	11.4637	11.4678	11.4683

Tabla 3.10 – Información de Fisher variando el radio de confinamiento r_0

3.2.4.6. Complejidad de Fisher-Shannon

La medida de complejidad de Fisher-Shannon [77, 78, 86] para el caso confinado se evalúa de la siguiente manera

$$C_{FS}[\rho_i] = \frac{1}{2\pi e} F[\rho_i] e^{2S[\rho_i]/3}, \quad (3.56)$$

donde $i = 0, 1, 2$ y 3 . Al evaluar la expresión (3.56) se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 3.11 y en la Figura 3.5.

$r_0(\text{u.a.})$	$C_{FS}(\rho_0)$	$C_{FS}(\rho_1)$	$C_{FS}(\rho_2)$	$C_{FS}(\rho_3)$	$C_{FS}(\rho_4)$	$C_{FS}(\rho_5)$
0.5000	1.1583	1.1605	1.1495	1.1472	1.13818	1.13886
0.6000	1.1442	1.1474	1.1379	1.1322	1.12766	1.12856
0.7000	1.1313	1.1354	1.1277	1.1205	1.11912	1.11972
0.8000	1.1196	1.1244	1.1188	1.1136	1.11203	1.11244
0.9000	1.1091	1.1147	1.1114	1.1085	1.10610	1.10677
1.0000	1.0999	1.1063	1.1055	1.1052	1.10220	1.10279
2.0000	1.0835	1.0960	1.1330	1.1377	1.14485	1.15171
3.0000	1.1443	1.1622	1.2359	1.2392	1.25773	1.26959
4.0000	1.1878	1.2092	1.2975	1.3001	1.32092	1.33554
5.0000	1.2086	1.2317	1.3220	1.3245	1.34290	1.35442
6.0000	1.2189	1.2428	1.3323	1.3349	1.34786	1.35803
10.0000	1.2310	1.2566	1.3434	1.3462	1.35665	1.35866
∞	1.2373	1.2625	1.3476	1.3505	1.35722	1.35866

Tabla 3.11 – Complejidad de Fisher-Shannon variando el radio de confinamiento r_0

3.2.5. Entrelazamiento cuántico en el átomo de helio confinado

El interés de poder cuantificar el entrelazamiento cuántico (matemáticamente, indica la no separabilidad de una función), siempre ha sido un desafío con una alta importancia, una de la maneras en que se ha trabajado es utilizando la entropía lineal; la cual ha sido utilizada para poder medir la intensidad del entrelazamiento [70–73, 141]. En esta sección estudiamos la entropía lineal y la información mutua en el átomo de helio confinado en una cavidad esférica variando el radio de confinamiento r_0 .

3.2.5.1. Entropía lineal

La entropía lineal es asociada a las matrices de densidad reducidas y se considera cualitativamente similar a la entropía de von Neumann [142]. Ésta se define como sigue [143]

$$S_L(\rho_i) \equiv 1 - Tr(\rho_i^2), \quad (3.57)$$

donde

$$Tr(\rho_i^2) = \int_{\mathbb{R}^{12}} \psi_i(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2) \psi_i^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_i^*(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2) \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}'_1 d\vec{r}'_2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (3.58)$$

$i = 1, 2$ y 3 . En este caso: $r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2ar_1r_2}$, con $a = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)$.
Con el elemento de volumen dado por:

$$\begin{aligned} dr_1' dr_1' dr_2' dr_2' = r_1'^2 \sin \theta_1' dr_1' d\theta_1' d\phi_1' r_1'^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1 \times \\ r_2'^2 \sin \theta_2' dr_2' d\theta_2' d\phi_2' r_2'^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2. \end{aligned} \quad (3.59)$$

3.2.5.2. Información mutua

La información mutua [144] para un sistema continuo está definida de la siguiente manera:

$$I(\rho_i, \Gamma_i) \equiv \int_{\mathbb{R}^6} \Gamma_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \ln \frac{\Gamma_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho_i(\vec{r}_1)\rho_i(\vec{r}_2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (3.60)$$

donde ρ_i y $\Gamma_i = |\psi_i|^2$ (la variable r_{12} se usa de la misma manera que en S_L), son las densidades de probabilidad de una y dos partículas, respectivamente. La expresión anterior se puede escribir en términos de la entropía de Shannon definida para la densidad de una y dos partículas como se muestra a continuación:

$$I(\rho_i, \Gamma_i) = 2S(\rho_i) - S(\Gamma_i), \quad (3.61)$$

donde $S(\rho_i)$ está dada por la ec. (3.44) y,

$$S(\Gamma_i) = - \int_{\mathbb{R}^6} \Gamma_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \ln \Gamma_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (3.62)$$

La expresión (3.61) cumple con la siguiente desigualdad:

$$I(\rho_i, \Gamma_i) \geq 0. \quad (3.63)$$

Las expresiones (3.62) y (3.58) son sumamente complicadas de resolver analíticamente, ya que éstas se definen en 6 y 12 dimensiones, respectivamente. Por ello para poder evaluarlas se procede de manera numérica. En este caso se usó el programa de Vegas [145] que está basado en el método de Monte Carlo. De esta manera se obtienen los resultados que se muestran en las Tablas 3.12, 3.13 y 3.14, así como gráficamente en la Figura 3.9.

$r_0(\text{u.a.})$	$I(\rho_1, \Gamma_1)$	$S_L(\rho_1)$	S_L [141]
0.5000	0.00120 ± 0.00020	0.00066 ± 0.00005	0.00155
0.6000	0.00132 ± 0.00024	0.00131 ± 0.00005	
0.7000	0.00211 ± 0.00029	0.00210 ± 0.00005	
0.8000	0.00300 ± 0.00030	0.00302 ± 0.00022	
0.9000	0.00396 ± 0.00030	0.00398 ± 0.00005	
1.0000	0.00494 ± 0.00027	0.00499 ± 0.00005	0.00457
2.0000	0.01262 ± 0.00022	0.01289 ± 0.00006	
3.0000	0.01474 ± 0.00028	0.01510 ± 0.00006	
4.0000	0.01500 ± 0.00030	0.01540 ± 0.00006	
5.0000	0.01503 ± 0.00031	0.01543 ± 0.00007	0.01584
6.0000	0.01502 ± 0.00032	0.01543 ± 0.00007	

Tabla 3.12 – Se presentan los resultados para la entropía lineal y la información mutua asociada a la función de onda ψ_1 variando el radio de confinamiento r_0 . Los resultados se comparan con los obtenidos por Kościk y Saha [141]

$r_0(\text{u.a.})$	$I(\rho_2, \Gamma_2)$	$S_L(\rho_2)$
0.5000	0.00220 ± 0.00020	0.00218 ± 0.00005
0.6000	0.00263 ± 0.00025	0.00261 ± 0.00005
0.7000	0.00315 ± 0.00029	0.00314 ± 0.00005
0.8000	0.00373 ± 0.00031	0.00373 ± 0.00005
0.9000	0.00436 ± 0.00030	0.00438 ± 0.00005
1.0000	0.00507 ± 0.00027	0.00507 ± 0.00005
2.0000	0.01292 ± 0.00024	0.01318 ± 0.00006
3.0000	0.01812 ± 0.00065	0.01852 ± 0.00013
4.0000	0.01889 ± 0.00036	0.01937 ± 0.00007
5.0000	0.01857 ± 0.00037	0.01907 ± 0.00007
6.0000	0.01829 ± 0.00037	0.01879 ± 0.00007

Tabla 3.13 – Se presentan los resultados para la entropía lineal y la información mutua asociada a la función de onda ψ_2 variando el radio de confinamiento r_0 .

$r_0(\text{u.a.})$	$I(\rho_3, \Gamma_3)$	$S_L(\rho_3)$
0.5000	0.00117 ± 0.00020	0.00118 ± 0.00005
0.6000	0.00219 ± 0.00024	0.00219 ± 0.00005
0.7000	0.00241 ± 0.00028	0.00238 ± 0.00005
0.8000	0.00293 ± 0.00030	0.00293 ± 0.00005
0.9000	0.00359 ± 0.00017	0.00352 ± 0.00005
1.0000	0.00417 ± 0.00027	0.00418 ± 0.00005
2.0000	0.01090 ± 0.00023	0.01107 ± 0.00006
3.0000	0.01601 ± 0.00031	0.01631 ± 0.00006
4.0000	0.01707 ± 0.00035	0.01744 ± 0.00006
5.0000	0.01688 ± 0.00036	0.01727 ± 0.00007
6.0000	0.01666 ± 0.00036	0.01706 ± 0.00007

Tabla 3.14 – Se presentan los resultados para la entropía lineal y la información mutua asociada a la función de onda ψ_3 variando el radio de confinamiento r_0 .

3.2.6. Discusión de resultados

En esta sección se presentan los resultados de manera gráfica para cada medida de la información y se discute el comportamiento de éstas. Adicionalmente, se comparan los resultados con los obtenidos por Montgomery (ψ_4 y ψ_5).

En la Figura 3.5 podemos observar la entropía de Shannon en el espacio de posiciones para las funciones ψ_i , con $i = 0, 1, \dots, 5$, en donde a medida que se hace más pequeño el radio de confinamiento el valor de esta medida disminuye. Además, podemos observar que si nos fijamos en la función de onda que no contiene correlación electrónica y comparamos su comportamiento con alguna de las funciones de onda con correlación electrónica, por ejemplo la función (ψ_1), podemos notar que prácticamente es la misma en radios de confinamiento menores a 1 u.a. y esto es debido directamente al confinamiento, ya que al estar en una región de confinamiento muy fuerte (r_0 pequeño) la energía cinética aumenta y ésta es la que proporciona una mayor contribución a la energía total del sistema, es decir, los electrones se comportan como partículas libres. Podemos ver que al tomar la diferencia entre la función con correlación y la función sin correlación electrónica, esta medida crece bastante rápido entre 1 y 3 u.a., ese cambio es directamente debido a la correlación electrónica. Esto es bastante interesante ya que alrededor de esa región la *energía de correlación*⁴ muestra un máximo. Adicionalmente, en la Figura 3.5 vemos que la información de Fisher al disminuir el radio de confinamiento esta medida se hace más grande. Lo cual era de esperarse ya que a medida que confinamos más al átomo, éste se localiza, es decir, a la distribución electrónica se asocia una incertidumbre menor. Al tomar la diferencia entre la información de Fisher con y sin correlación electrónica podemos observar algo bastante interesante, ya que en este caso se muestra un máximo alrededor de 2 u.a. similar al de la energía de correlación, lo cual como sabemos al ser una medida del contenido del gradiente (es decir, el grado oscilatorio) de la distribución de la densidad de probabilidad, nos indica que está captando información sobre la energía de correlación.

En la Figura 3.6 podemos ver el comportamiento de la entropía de Kullback-Leibler y el Desequilibrio para las funciones ψ_i , con $i = 0, 1, \dots, 5$, ambas medidas miden una separación, por un lado se tiene a una distribución de la densidad de probabilidad que se toma como referencia y en el otro caso se toma como referencia a la equiprobabilidad o estado de equilibrio. El Desequilibrio de la función de onda sin correlación y las funciones con correlación electrónica son prácticamente las mismas para radios de confinamiento menores a 1 u.a., además se puede entender que al hacer más intenso el confinamiento la separación respecto del estado de equilibrio aumenta drásticamente. Para radios mayores hay una separación apreciable que es ocasionada por la correlación electrónica y tienden a los valores del caso libre de confinamiento. En Kullback-Leibler se puede apreciarse la

⁴La energía de correlación se define como: $E_{corr} = E_{exact} - E_{HF}$, donde E_{exact} es la energía exacta y E_{HF} es la energía obtenida por el método de Hartree-Fock. En nuestro trabajo consideramos a E_{exact} como la energía obtenida con la función ψ_5 .

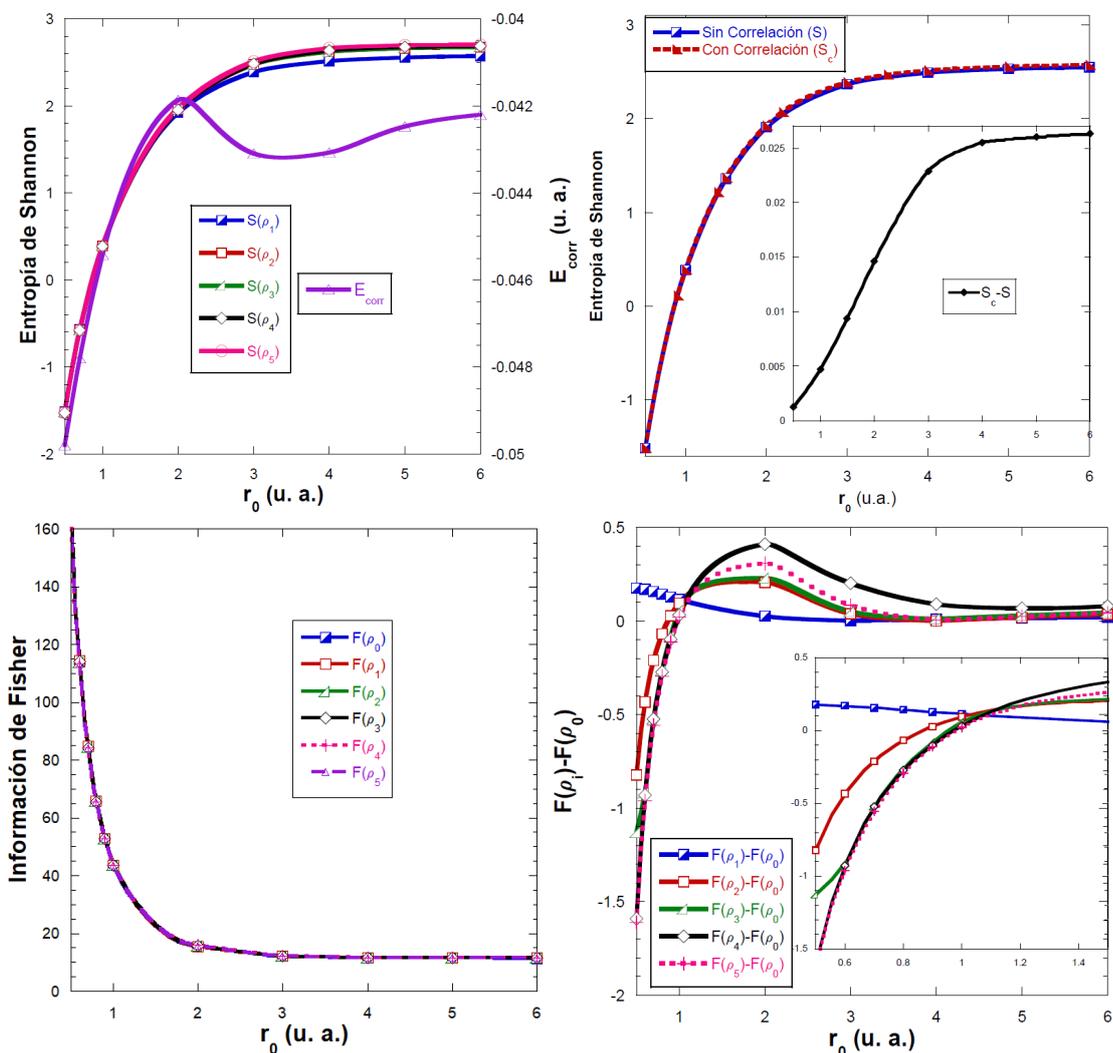


Figura 3.5 – Entropía de Shannon e información de Fisher para las funciones ψ_i , con $i = 0, \dots, 5$ variando el radio de confinamiento r_0 .

presencia de un mínimo alrededor de 0.9 u.a. y de un máximo alrededor de 4 u.a. para posteriormente alcanzar el valor del caso libre. Es bastante interesante notar que el comportamiento de dicha curva se debe puramente a la correlación electrónica, y al comparar con la energía de correlación podemos notar que cerca del mínimo en la entropía de Kullback-Leibler y cerca de donde aparece el máximo la energía de correlación tiene un mínimo. Dicho máximo nos está dando información adicional a las otras medidas de la información estudiadas. Adicionalmente, al fijar un radio de confinamiento podemos observar que los valores de esta medida con las diferentes funciones de onda empleadas, aumentan a medida que introducimos una función de onda con mayor cantidad de términos en la correlación electrónica. Lo que se podría interpretar como una manera de poder evaluar la calidad de nuestra función de onda.

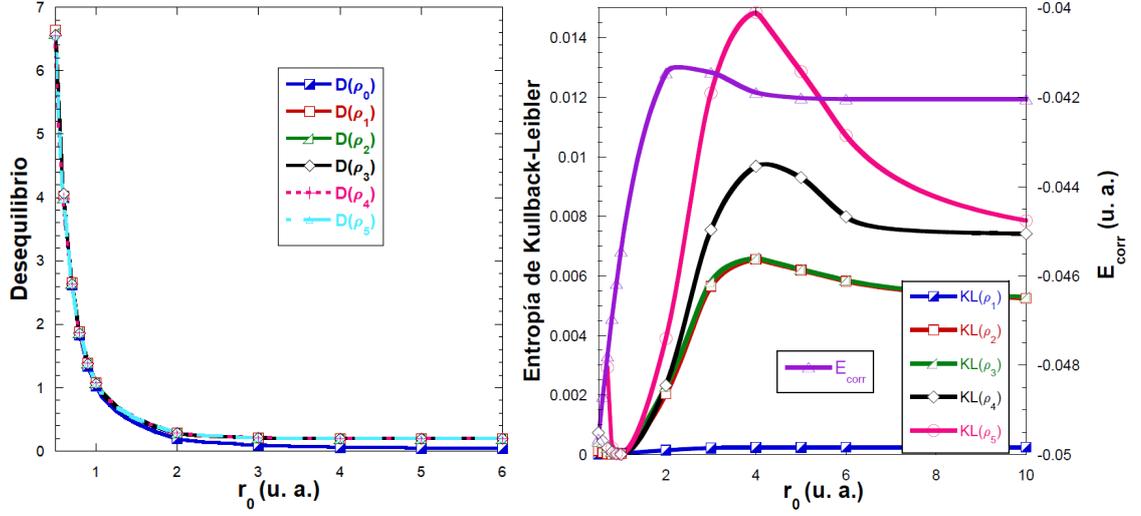


Figura 3.6 – Desequilibrio y entropía de Kullback-Leibler para las funciones ψ_i , con $i = 0, \dots, 5$ variando el radio de confinamiento r_0 . Donde ρ_0 es la densidad de referencia y ρ_j ($j = 1, \dots, 5$) la densidad relativa.

En la Figura 3.7 podemos observar la entropía de Tsallis para las funciones ψ_i , con $i = 0, 1, 2, 3$, en donde podemos notar que el comportamiento es similar en todas las funciones de onda al variar el parámetro q y el radio de confinamiento. Como se mencionó los valores que se eligieron captan en mayor medida la variación de la correlación electrónica, lo cual se puede apreciar al aumentar los términos en correlación electrónica de las funciones de onda, está medida aumenta de forma apreciable y esto sucede para los diferentes valores de q y se tiene una mayor entropía a medida que q disminuye. Cuando el radio de confinamiento disminuye hasta un valor de 1 u.a. para todos los valores de q se juntan en una misma línea que continua disminuyendo. Algo que cabe resaltar en este punto es que si observamos el comportamiento de la energía en la Figura 3.3, es justo alrededor de 1 u.a. donde ocurre un cambio de signo en la energía, dicha información esta siendo captada por esta entropía de la información. Todo lo anterior es consistente con los resultados mostrados con todas las medidas de la información. Finalmente, pero no menos importante es el comportamiento de la entropía de Tsallis para la función de onda que no contiene correlación electrónica, ya que es totalmente diferente. En este caso al aumentar el valor de q ésta empieza a crecer rápidamente alrededor de 2 u.a. y se presenta un máximo alrededor de 0.6 u.a. para $q = 0.6, 0.7, 0.8$ y 0.9 ; mientras que para $q = 0.5$ la entropía empieza a disminuir y presenta un mínimo alrededor de 0.6 u.a. Lo que resulta interesante aquí es que sabemos que en esa región prácticamente ya no hay correlación electrónica por lo mencionado en la discusión de la entropía de Shannon. Lo cual estaría indicando que está captando información adicional del sistema.

En la Figura 3.8 podemos observar la medida de complejidad de Fisher-Shannon, medida que ha sido interpretada como una manera de conocer la correlación [86] en sistemas de dos electrones.

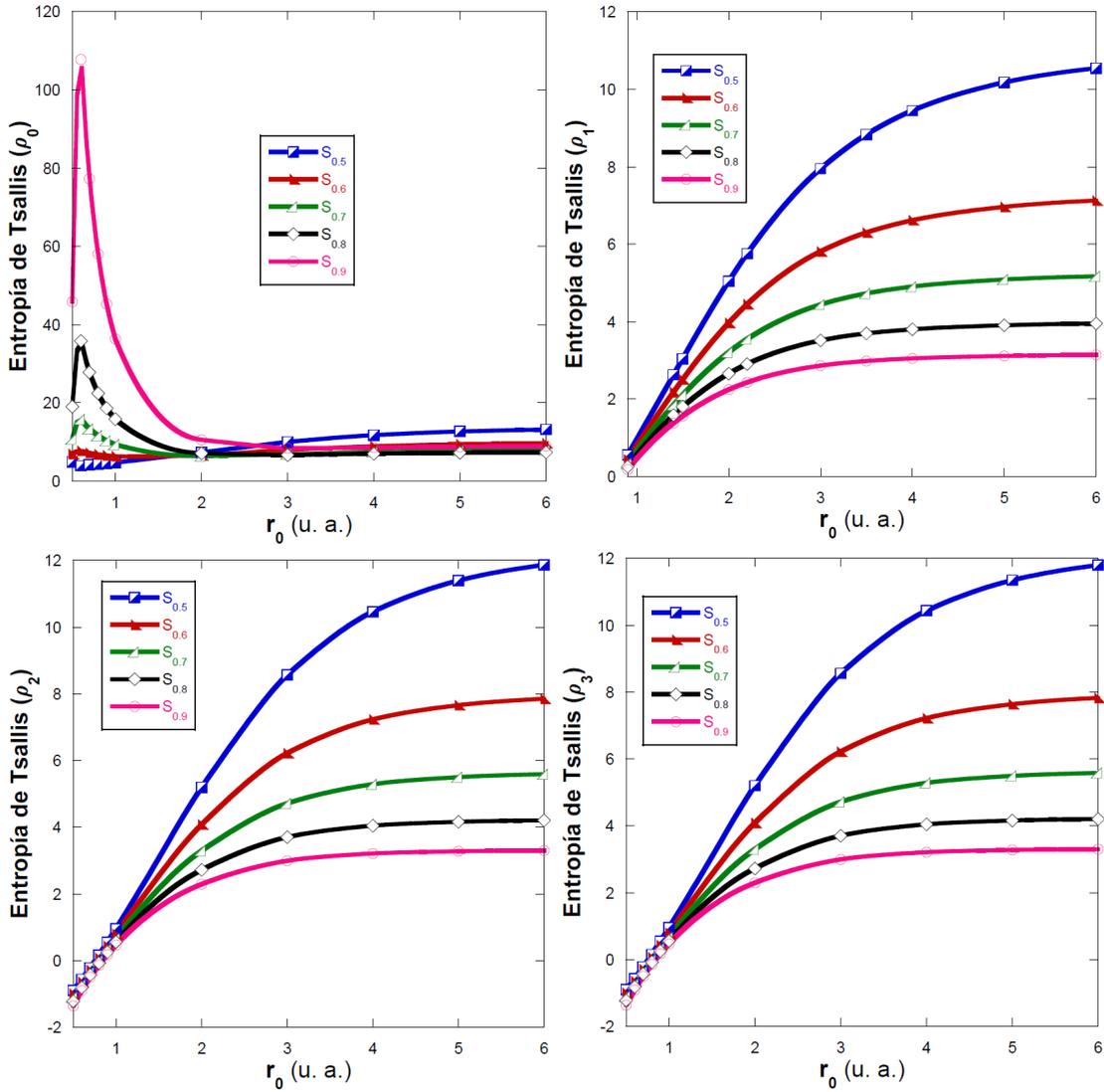


Figura 3.7 – Entropía de Tsallis para las funciones ψ_i , con $i = 0, \dots, 3$ y diferentes valores del parámetro q , variando el radio de confinamiento r_0 .

Podemos notar que alrededor de 1 u.a. todas las líneas se juntan en una misma y éstas crecen a medida que reducimos el radio de confinamiento. Por otro lado podemos notar que existe un mínimo alrededor de 1.5 u.a., cercano a donde se presenta el máximo en la energía de correlación, este mínimo se va recorriendo hacia la izquierda al utilizar una función de onda con más términos de correlación electrónica, el cual coincide con el mínimo encontrado en la entropía de Kullback-Leibler (~ 1 u.a.). Al aumentar el radio de confinamiento se alcanza el valor del caso libre. Lo importante aquí es que aún al utilizar una función de onda sin correlación electrónica, esta medida está captando el mismo comportamiento que las funciones con correlación. El orden en que se presentan los mínimos dependen directamente de los términos que contienen correlación electrónica

en las diferentes funciones de onda utilizadas. Esto nos estaría indicando que la correlación es más intensa en donde podemos apreciar dichos mínimos, y ésta se va haciendo cada vez mas tenue al hacer el radio de confinamiento más grande.

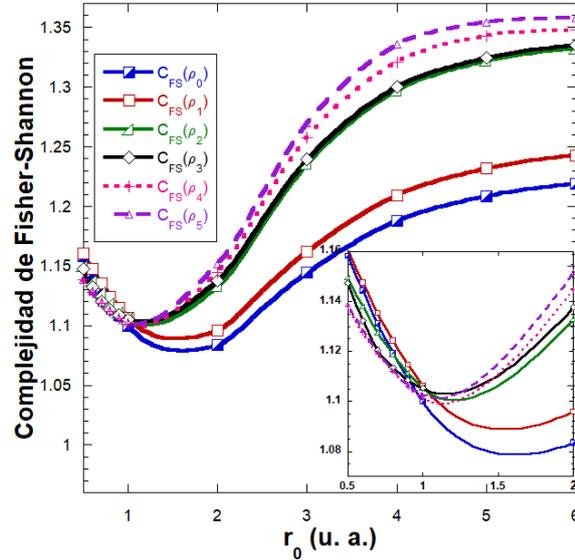


Figura 3.8 – Complejidad de Fisher-Shannon para las funciones ψ_i , con $i = 0, \dots, 5$ variando el radio de confinamiento r_0 .

Finalmente, en la Figura 3.9, se puede apreciar la información mutua y la entropía lineal para las funciones ψ_i , con $i = 1, 2$ y 3 variando el radio de confinamiento. Como sabemos la entropía lineal es asociada al entrelazamiento cuántico. Adicional a esta medida se decidió proponer a la información mutua como una manera alternativa de poder medir de igual manera el entrelazamiento cuántico. Es por ello que los resultados se presentan en una misma gráfica. Podemos notar que a medida que el radio de confinamiento se hace mas pequeño estas medidas disminuyen y a medida que el radio crece, estas medidas tienen a los valores del caso libre alrededor de 3 u.a. Al comparar los resultados con los reportados en la literatura (mostrados en la Tabla 3.12) se pudo constatar una buena concordancia. Esto nos muestra lo que el análisis con las medidas anteriores manifestaron, es decir, que al reducir el radio de confinamiento la correlación en la distribución de la nube electrónica disminuye y esto ocasiona que el entrelazamiento tenga un mínimo. Por otro lado al ir aumentando el radio de confinamiento el entrelazamiento empieza a aumentar hasta alcanzar un valor constante. Resultado que muestra una consistencia con la naturaleza intrínseca de los sistemas cuánticos, es decir que incluso en el caso libre donde ya no hay presencia de un confinamiento espacial, donde las distribuciones de las nubes electrónicas permiten colocar a los electrones en distancias muy lejanas entre si, éstos van a continuar manteniendo un entrelazamiento. Lo que más llama la atención es un máximo que se aprecia ligeramente alrededor de 4 u.a., mismo que se pudo apreciar en la entropía de Kullback-Leibler. Dicho máximo necesita verificarse utilizando una función de onda con más

términos en correlación electrónica.

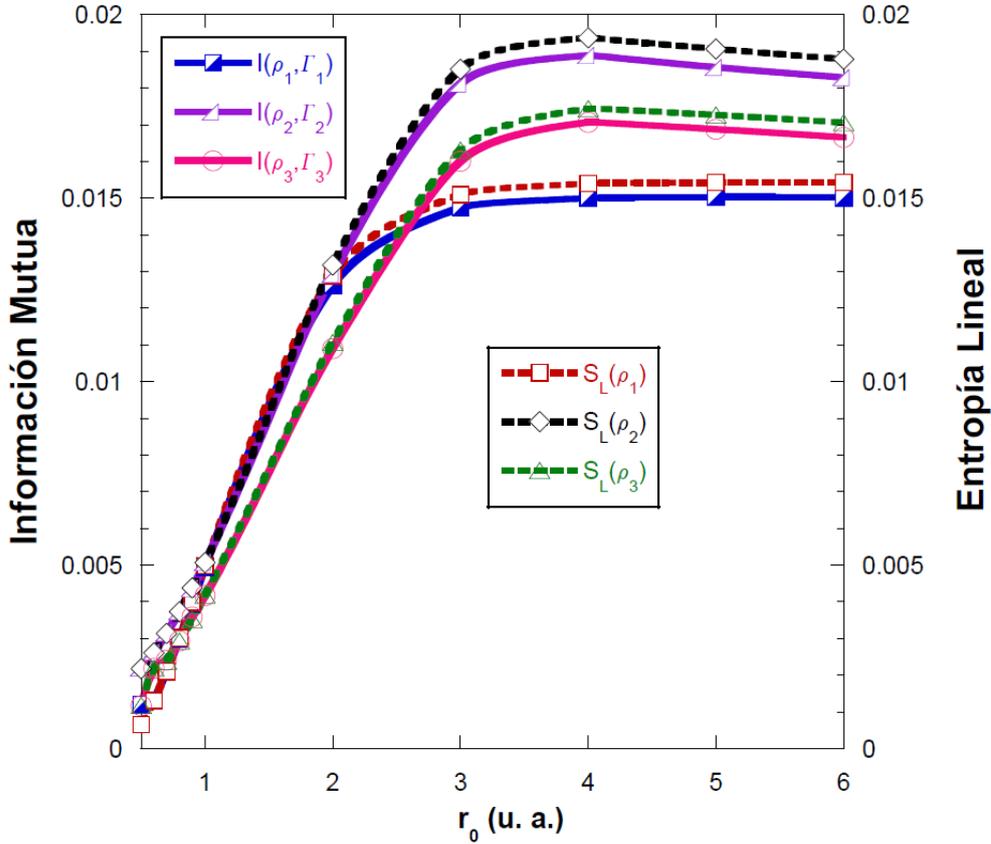


Figura 3.9 – Entropía lineal e información mutua para las funciones ψ_i , con $i = 1, 2, 3$ variando el radio de confinamiento r_0 .

3.2.7. Conclusiones

La clara diferencia en las medidas de información entre funciones de onda con y sin correlación electrónica resalta la influencia crucial de este fenómeno en la distribución electrónica del sistema. Esta influencia se manifiesta especialmente en la entropía de Shannon, la información de Fisher, la complejidad de Fisher-Shannon y la entropía de Kullback-Leibler, indicando que la correlación electrónica juega un papel determinante en la estructura del sistema. Los mínimos y máximos observados en varias medidas de la información, como la entropía de Kullback-Leibler y la complejidad de Fisher-Shannon, proporcionan indicadores claros de cambios en la correlación electrónica. Estos puntos críticos, como el mínimo alrededor de 0.9 u.a. en la entropía de Kullback-Leibler, pueden señalar cambios significativos en la naturaleza del sistema, lo que permite una comprensión más profunda de su comportamiento. Finalmente, podemos decir que el aumento de las medidas

de información al agregar términos de correlación electrónica en las funciones de onda sugiere que estas medidas pueden ser utilizadas como indicadores de la calidad de la descripción del sistema. Esto resalta la importancia de seleccionar funciones de onda adecuadas que capturen de manera precisa la correlación electrónica, especialmente en sistemas donde este fenómeno desempeña un papel crucial.

3.3. Átomos helioides confinados dentro de una caja esférica impenetrable.

Los átomos helioides han sido ampliamente estudiados en la literatura, podemos encontrar una diversa cantidad de trabajos que emplean métodos numéricos muy sofisticados, que muestran una alta precisión. Estos trabajos se han realizado para el caso libre de confinamiento [146–149], así como para el caso confinado [123, 150, 151] teniendo una muy buena coincidencia entre ellos.

A continuación se presenta el estudio de átomos helioides utilizando las medidas de la información de la sección anterior 3.2.4. En este caso sólo utilizaremos la función de onda ${}^5\psi_4$ para las medidas de la información: entropía de Shannon, potencia entrópica de Shannon, información de Fisher, entropía de Kullback-Leibler, Desequilibrio, entropía de Tsallis y complejidad de Fisher-Shannon, ya que nos permitirá comparar algunos de los nuestros resultados con los publicados en la literatura [147, 149, 151] y poder confiar en la fidelidad de nuestros resultados. En el caso de la información mutua se utilizó la función de onda ψ_1 (ec. (3.38)); esto fue debido a que es una función de onda sumamente sencilla de trabajar y nos permitiría obtener resultados dentro del tiempo de duración del proyecto. Además, de que como pudo observarse, es una función de onda que muestra una buena concordancia con lo reportado en la literatura [141]. La manera de poder obtener diferentes átomos helioides es mediante la ecuación

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 + \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} \left[\frac{2s(u^2 - t^2)}{u(s^2 - t^2)} \right] + \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} \left[\frac{2t(s^2 - u^2)}{u(s^2 - t^2)} \right] - \frac{4sZ\psi^2}{s^2 - t^2} + \frac{\psi^2}{u} \right\} \pi^2 (s^2 - t^2) u ds du dt, \quad (3.64)$$

en donde podemos variar la carga nuclear Z ; en este trabajo se decidió variar Z en un rango [1, 10]. A partir de dicho funcional de la energía podemos obtener la energía y función de onda óptima, el principio variacional se usa de la forma

$$E_0 \leq \frac{\int \psi^*(s, t, u) \hat{H} \psi(s, t, u) d\tau}{\int \psi^*(s, t, u) \psi(s, t, u) d\tau}. \quad (3.65)$$

Antes de pasar al análisis informacional es conveniente visualizar el comportamiento de la energía para los diferentes átomos helioides. En la Figura 3.10 podemos ver que la energía aumenta a medida que Z y r_0 disminuyen. Además, se alcanzan los valores del caso libre de confinamiento alrededor de 2.0 u.a. Los valores numéricos los podemos ver en las Tablas 3.15 y 3.16. En dichas tablas puede observarse que la optimización de las energías es consistente con otros trabajos publicados en la literatura y así proceder a calcular las medidas informacionales.

⁵La función de onda ψ_4 , al tener pocos términos de correlación electrónica nos permite obtener una buena precisión en los resultados y es barato computacionalmente. Esta función tiene un error muy pequeño con respecto a la energía exacta, es decir, del 0.003 %.

La función de onda tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \psi_4(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = & N e^{-(r_1+r_2)\alpha} [1 + c_1 r_{12} + c_2 (-r_1 + r_2)^2 + c_3 r_{12}^2 + c_4 r_{12} (r_1 + r_2) + \\ & + c_5 r_{12} (-r_1 + r_2)^2 + c_6 (r_1 + r_2)^2 + c_7 r_{12} (-r_1 + r_2)^2 (r_1 + r_2)] \end{aligned} \quad (3.66)$$

en coordenadas esféricas polares y,

$$\psi_4(s, t, u) = N e^{-\alpha s} (1 + c_1 u + c_2 t^2 + c_3 u^2 + c_4 s u + c_5 t^2 u + c_6 s^2 + c_7 s t^2 u) \quad (3.67)$$

en coordenadas de Hylleraas, donde N es la constante de normalización y α y c_i , con $i = 1, \dots, 7$ son los parámetros variacionales.

r_0	H^-		He		Li^+		Be^{2+}		B^{3+}	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
0.5	33.1225	33.1120	22.7439	22.7413	11.7770	11.7768	0.1057	0.1056	-12.4030	-12.4035
0.6	22.0859	22.0786	13.3281	13.3182	3.9387	3.9262	-6.2421	-6.2423	-17.3543	-17.3580
0.7	15.5455	15.5400	7.9330	7.9252	-0.3523	-0.3611	-9.4979	-9.4991	-19.6911	-19.7001
0.8	11.3746	11.3702	4.6167	4.6104	-2.8630	-2.8632	-11.2641	-11.2679	-20.8419	-20.8550
0.9	8.5657	8.5621	2.4682	2.4633	-4.3932	-4.3937	-12.2580	-12.2645	-21.4223	-21.4366
1.0	6.5926	6.5897	1.0197	1.0158	-5.3611	-5.3624	-12.8306	-12.8393	-21.7184	-21.7319
1.2	4.0896	4.0875	-0.7086	-0.7088	-6.4027	-6.4065	-13.3637	-13.3733	-21.9482	-21.9570
1.4	2.6370	2.6354	-1.6170	-1.6173	-6.8677	6.8732	-13.5513	-13.5590	-22.0086	-22.0133
1.6	1.7306	1.7294	-2.1256	-2.1266	-7.0832	-7.0892	-13.6179	-13.6232	-22.0246	-22.0268
1.8	1.1342	1.1330	-2.4227	-2.4245	-7.1852	-7.1906	-13.6417	-13.6449	-22.0289	-22.0300
2.0	0.7247	0.7240	-2.6016	-2.6040	-7.2339	-7.2383	-13.6502	-13.6521	-22.0301	-22.0307
2.5	0.1396	0.1394	-2.8047	-2.8078	-7.2719	-7.2740	-13.6548	-13.6553	-22.0306	-22.0309
3.0	-0.1429	-0.1431	-2.8698	-2.8725	-7.2782	-7.2791	-13.6552	-13.6555	-22.0307	-22.0309
3.5	-0.2931	-0.2934	-2.8916	-2.8936	-7.2794	-7.2798	-13.6553	-13.6555	-22.0307	-22.0309
4.0	-0.3784	-0.3790	-2.8991	-2.9004	-7.2796	-7.2799	-13.6553	-13.6555	-22.0307	-22.0309
5.0	-0.4610	-0.4620	-2.9027	-2.9034	-7.2797	-7.2799	-13.6553	-13.6555	-22.0306	-22.0309
6.0	-0.4947	-0.4958	-2.9033	-2.9037	-7.2797	-7.2799	-13.6553	-13.6555	-22.0306	-22.0309
∞	-0.5268	-0.5277	-2.9036	-2.9037	-7.2797	-7.2799	-13.6553	-13.6555	-22.0306	-22.0309

Tabla 3.15 – Energía para diferentes átomos helioides con $Z = 1 - 5$. [a] Este trabajo, [b] Flores y Rodríguez [151].

r_0	C^{4+}	N^{5+}	O^{6+}	F^{7+}	Ne^{8+}
0.5	-25.8938	-40.5249	-56.4672	-73.8868	-92.9303
0.6	-29.5968	-43.1731	-58.2767	-75.0692	-93.6714
0.7	-31.1727	-44.1700	-58.8692	-75.4019	-93.8495
0.8	-31.8615	-44.5491	-59.0626	-75.4946	-93.8921
0.9	-32.1655	-44.6930	-59.1253	-75.5206	-93.9026
1.0	-32.2997	-44.7474	-59.1458	-75.5280	-93.9053
1.1	-32.3588	-44.7680	-59.1525	-75.5302	-93.9061
1.2	-32.3849	-44.7759	-59.1549	-75.5310	-93.9063
1.3	-32.3964	-44.7789	-59.1557	-75.5312	-93.9064
1.4	-32.4015	-44.7802	-59.1560	-75.5313	-93.9064
1.5	-32.4038	-44.7807	-59.1562	-75.5313	-93.9064
1.6	-32.4049	-44.7809	-59.1562	-75.5313	-93.9064
1.7	-32.4054	-44.7810	-59.1562	-75.5313	-93.9064
1.8	-32.4057	-44.7811	-59.1562	-75.5313	-93.9064
1.9	-32.4058	-44.7811	-59.1562	-75.5313	-93.9064
2.0	-32.4059	-44.7811	-59.1562	-75.5313	-93.9064
3.0	-32.4059	-44.7811	-59.1562	-75.5313	-93.9064
4.0	-32.4059	-44.7811	-59.1562	-75.5313	-93.9064
5.0	-32.4059	-44.7811	-59.1562	-75.5313	-93.9064
6.0	-32.4059	-44.7811	-59.1562	-75.5313	-93.9064
∞	-32.4059	-44.7811	-59.1562	-75.5313	-93.9064
	-32.4173 ^a	-44.8035 ^a	-59.1958 ^a		
			-59.1597 ^b		-93.9827 ^b

Tabla 3.16 – Energía para diferentes átomos helioides con $Z = 6 - 10$. [a] Ref. [147], [b] Ref. [149].

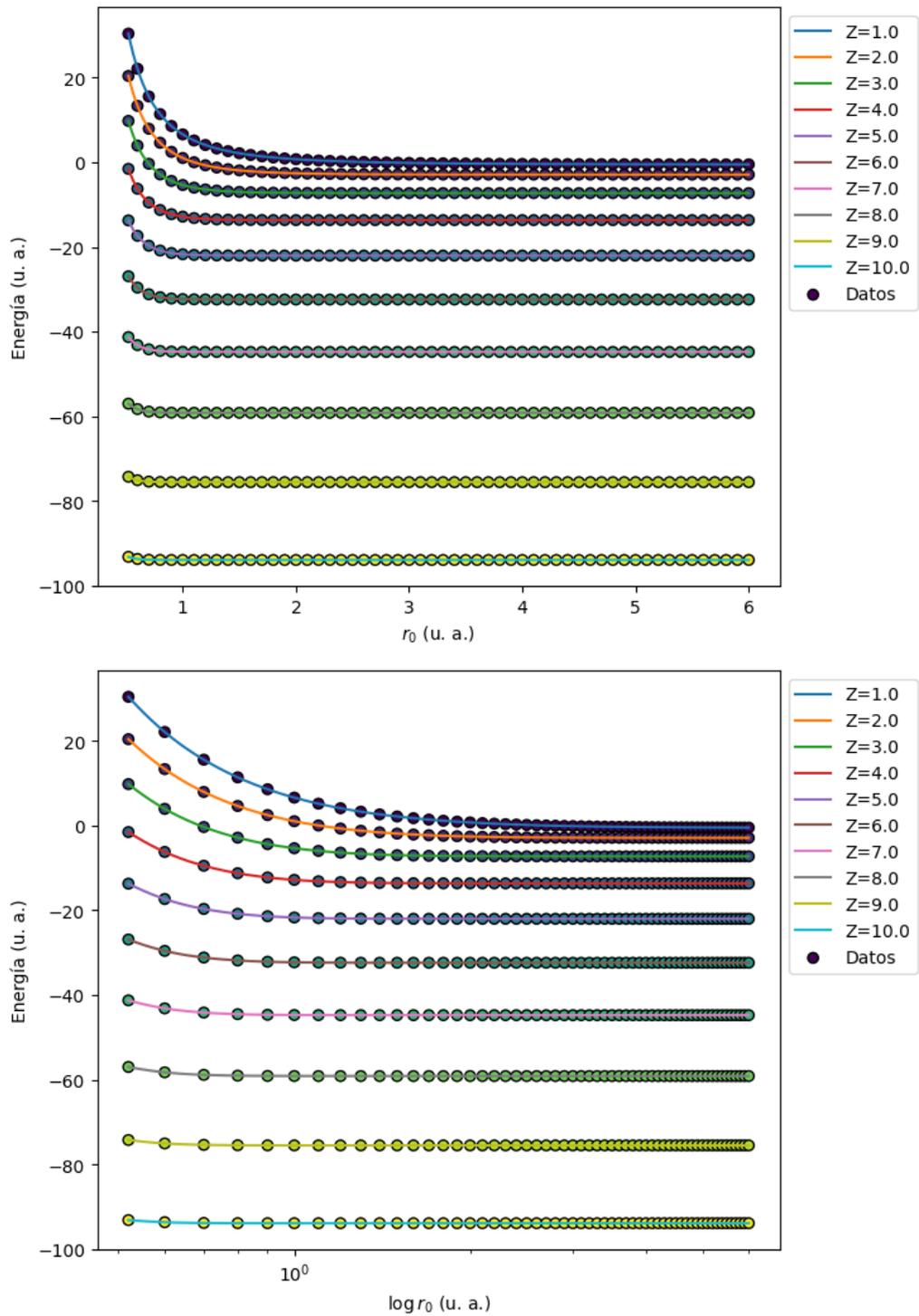


Figura 3.10 – Energía para diferentes átomos helioides variando el radio de confinamiento r_0 . La imagen inferior esta en escala logarítmica para distinguir mejor los resultados.

3.3.1. Discusión de resultados

A continuación se muestran los resultados gráficamente de las diferentes medidas de la información, Algunas figuras son acompañadas en escala logarítmica para distinguir mejor los resultados en confinamientos muy fuertes (es decir, r_0 pequeño). En las Figuras 3.11 y 3.12 se puede observar la entropía de Shannon y la potencia entrópica de Shannon, ésta última garantiza la positividad de la entropía de Shannon y es una mejor medida de localización/deslocalización de la dispersión de la nube electrónica. Podemos observar que a medida que crece la carga nuclear y el confinamiento se reduce, la incertidumbre disminuye notablemente. El orden de la entropía de Shannon se distingue perfectamente a medida que aumenta Z , mientras que en la potencia entrópica de Shannon, a partir de $Z = 4$ dichos valores se juntan y alcanzan el valor del caso libre de confinamiento. Por otro lado en la Figura 3.13 tenemos a la información que Fisher que como vimos en el capítulo anterior, cuantifica la concentración de la dispersión de la nube electrónica y, de igual manera brinda información sobre la localización/deslocalización. Podemos ver que a medida que aumenta el valor de Z y se reduce el radio de confinamiento r_0 , la información de Fisher aumenta, lo cual indica que la concentración de carga alrededor del núcleo aumenta y ésta se localiza, además de que para $Z > 3$, el valor de caso libre se alcanza alrededor de 1 u.a. y aumenta la separación considerablemente.

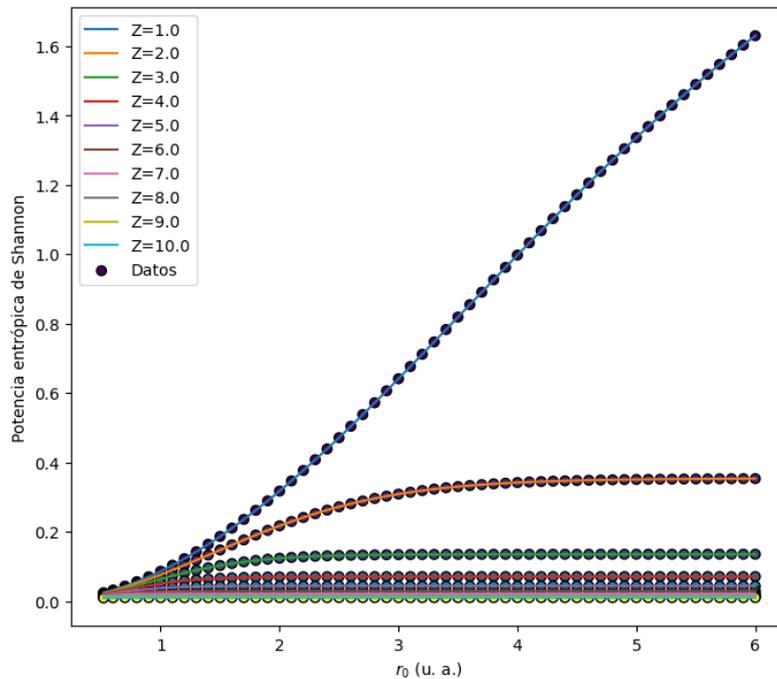


Figura 3.11 – Potencia entrópica de Shannon para diferentes átomos helioides variando el radio de confinamiento r_0 .

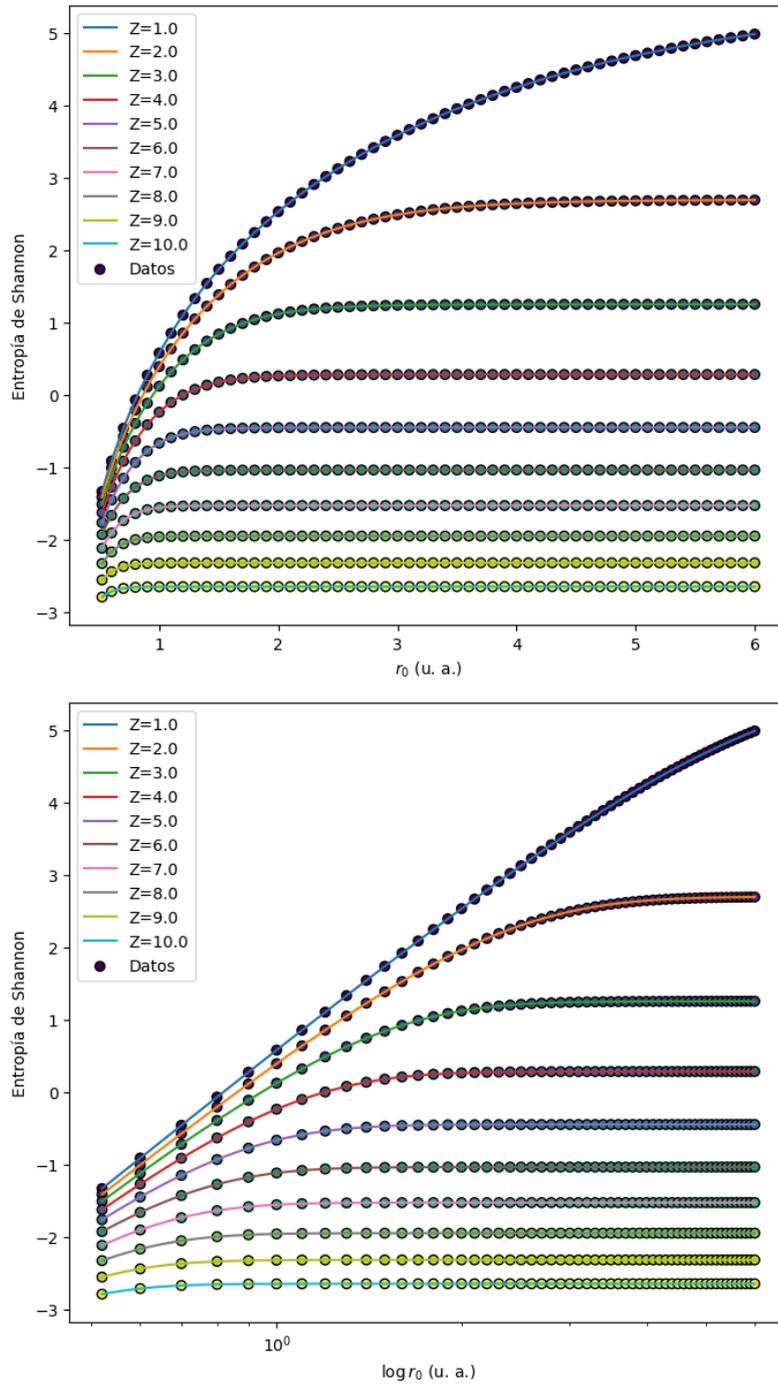


Figura 3.12 – Entropía de Shannon para diferentes átomos helioides variando el radio de confinamiento r_0 . La imagen inferior esta en escala logarítmica para distinguir mejor los resultados.

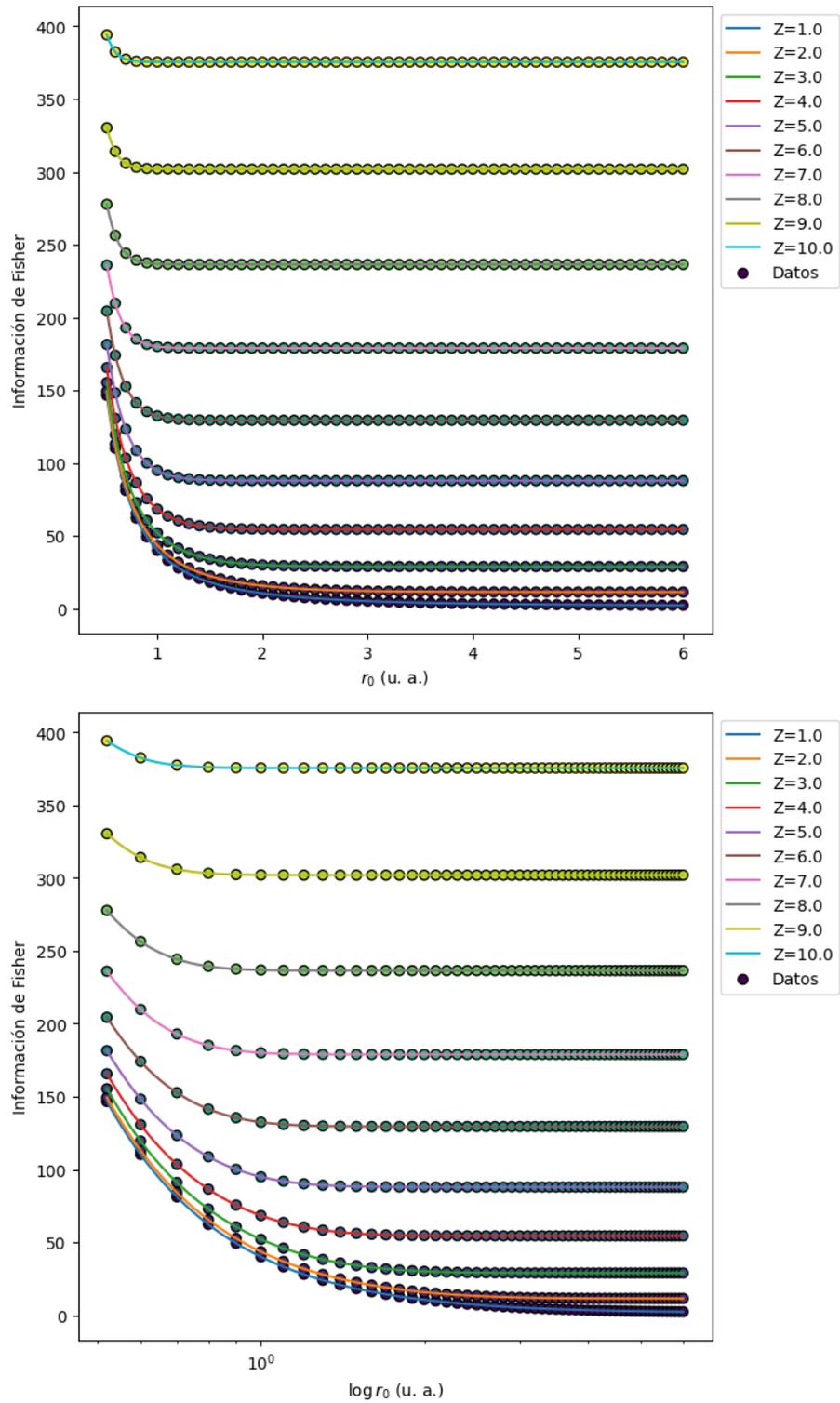


Figura 3.13 – Información de Fisher para diferentes átomos helioides variando el radio de confinamiento r_0 . La imagen inferior está en escala logarítmica para distinguir mejor los resultados.

En las Figuras 3.14 y 3.15 se puede apreciar el Desequilibrio y la entropía de Kullback-Leibler, que como sabemos son medidas que dependen de dos distribuciones de probabilidad. En el Desequilibrio podemos observar que al aumentar la carga nuclear Z y reducir el confinamiento, esta medida se hace mas grande, lo cual indica que la separación entre la equiprobabilidad o estado de equilibrio aumenta. En el caso de la entropía de Kullback-Leibler podemos observar cosas mucho mas interesantes, como lo son la aparición de máximos y mínimos al variar la carga nuclear. Si tomamos de referencia el caso $Z = 2$, podemos ver que al disminuir Z el máximo y mínimo global se recorren hacia la derecha, mientras que al aumentar Z los máximos y mínimos globales se recorren hacia la izquierda. Además, al ir disminuyendo el radio de confinamiento los mínimos globales empiezan a desaparecer alrededor de $Z = 5$. Lo cual resulta bastante interesante al pensar en la energía de correlación, ya que como vimos para el caso $Z = 2$ alrededor del máximo en esta medida se presenta un mínimo y alrededor del mínimo esta medida presenta un máximo. Entonces podríamos decir que al aumentar la carga nuclear, los máximos y mínimos globales en la energía de correlación son corridos a la izquierda en confinamientos más intensos.

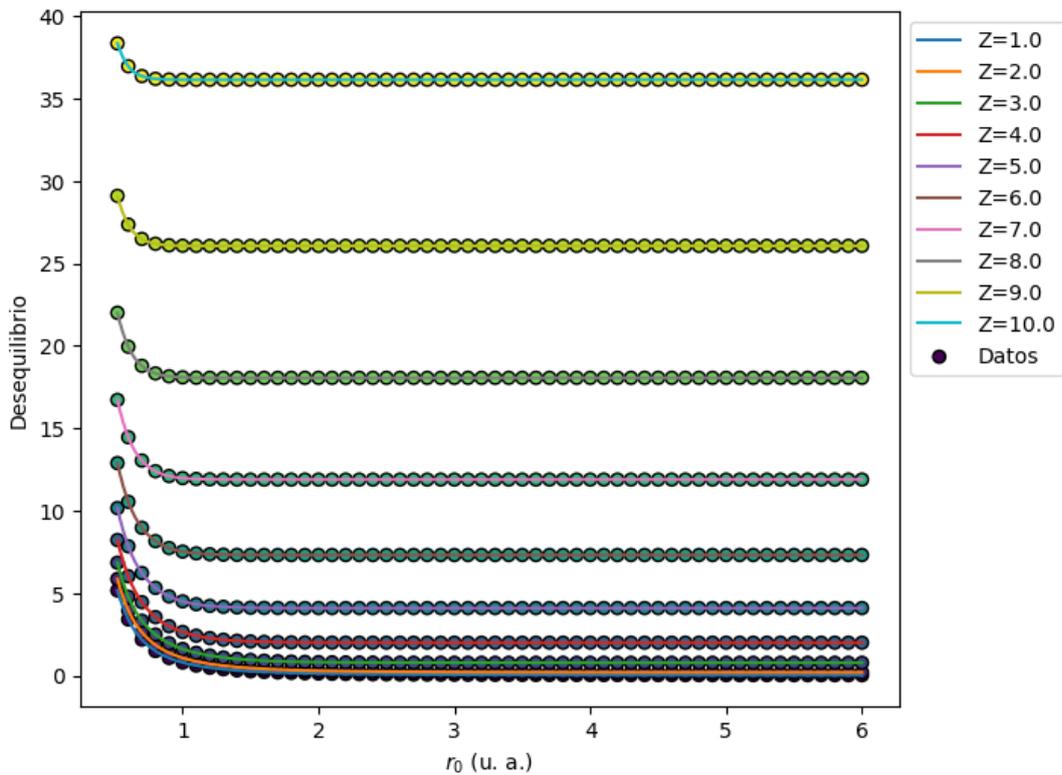


Figura 3.14 – Desequilibrio para diferentes átomos helioides variando el radio de confinamiento r_0 .

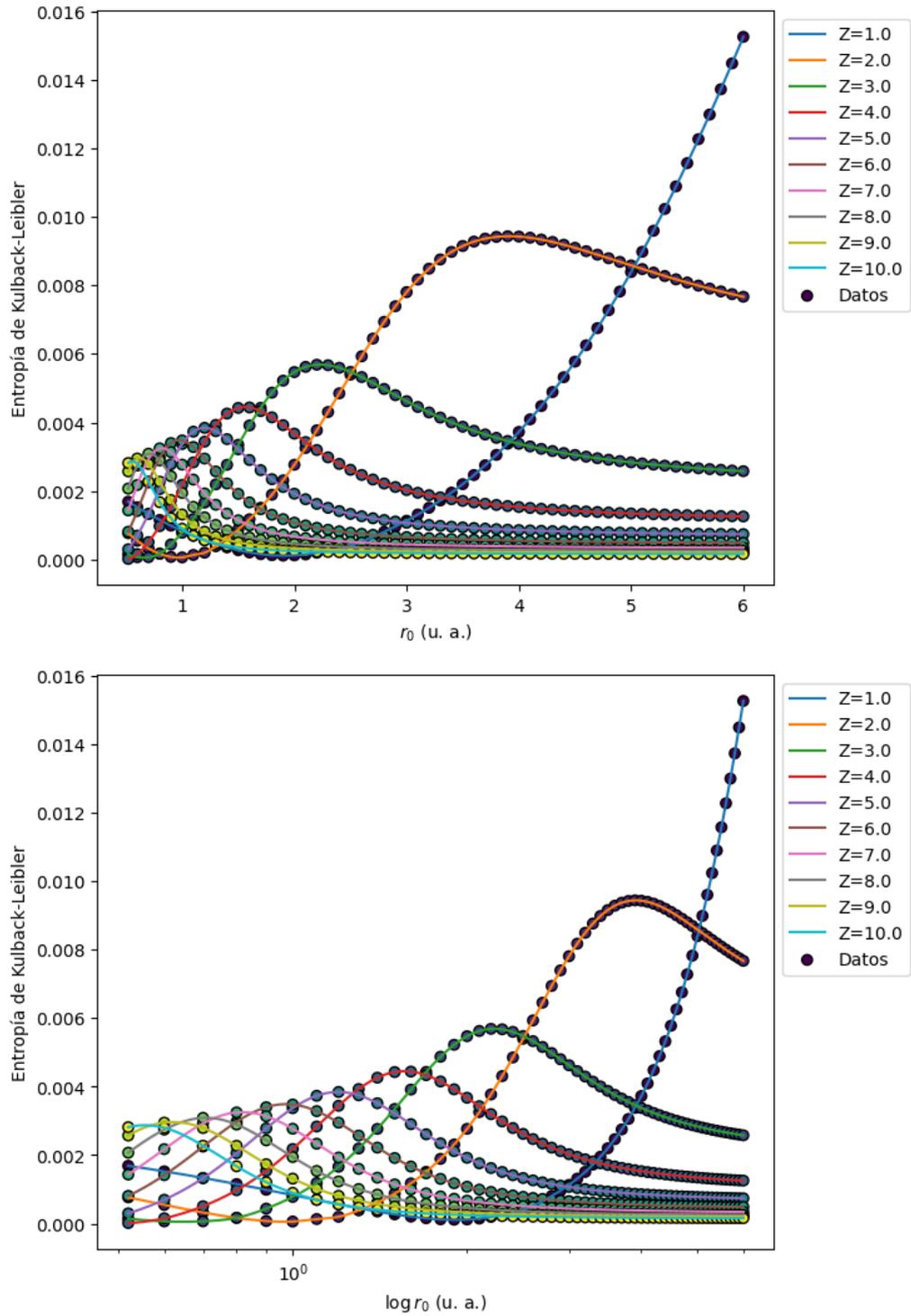


Figura 3.15 – Entropía de Kullback-Leibler para diferentes átomos helioides variando el radio de confinamiento r_0 . La imagen inferior esta en escala logarítmica para distinguir mejor los resultados.

En las Figuras 3.16, 3.17, 3.18, 3.19 y 3.20 se puede apreciar la variación de la entropía de Tsallis para $Z = 1, \dots, 10$, en donde podemos ver que al aumentar el valor de Z y mantener una valor de q constante, la entropía de Tsallis va disminuyendo; incluso se hace negativa, esto sucede para todos los valores de q , es decir, $q = 0.5, 0.6, \dots, 0.9$. Además, podemos observar que al disminuir el radio de confinamiento r_0 , hace que esta medida disminuya más rápidamente. Lo cual nos indica que la correlación va disminuyendo. Otra cosa que llama bastante la atención es que para $Z > 2$ la unión de los diferentes valores de q en una misma línea que se presenta para radios de confinamiento menores a 1 u.a. empiezan a separarse. Este análisis nos estaría indicando que la correlación del sistema empieza a disminuir al aumentar la carga nuclear.

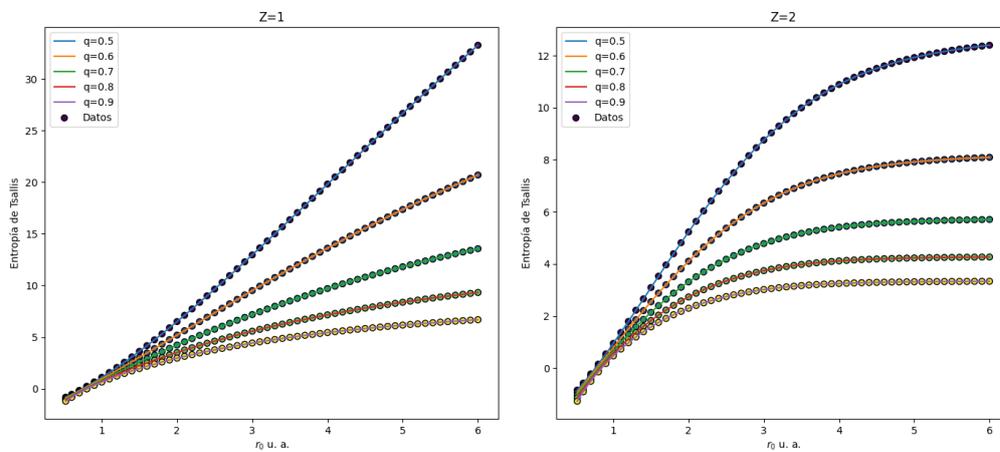


Figura 3.16 – Entropía de Tsallis para $Z = 1, 2$ variando el radio de confinamiento r_0 .

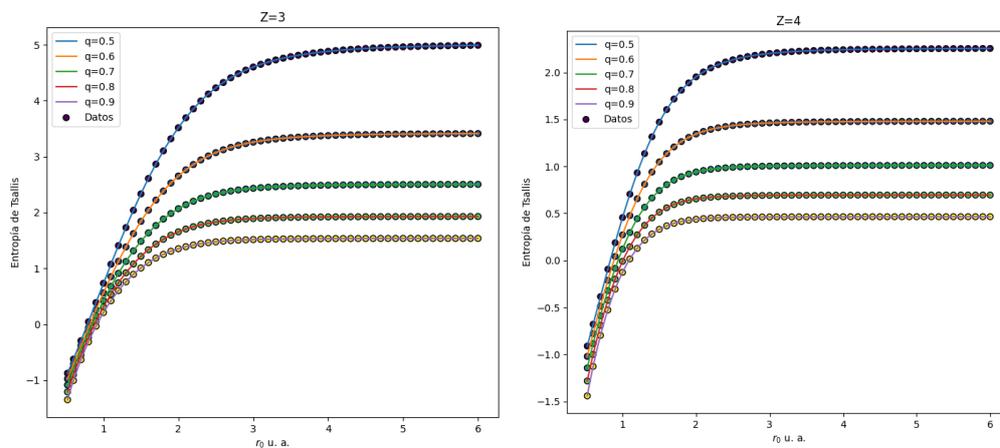


Figura 3.17 – Entropía de Tsallis para $Z = 3, 4$ variando el radio de confinamiento r_0 .

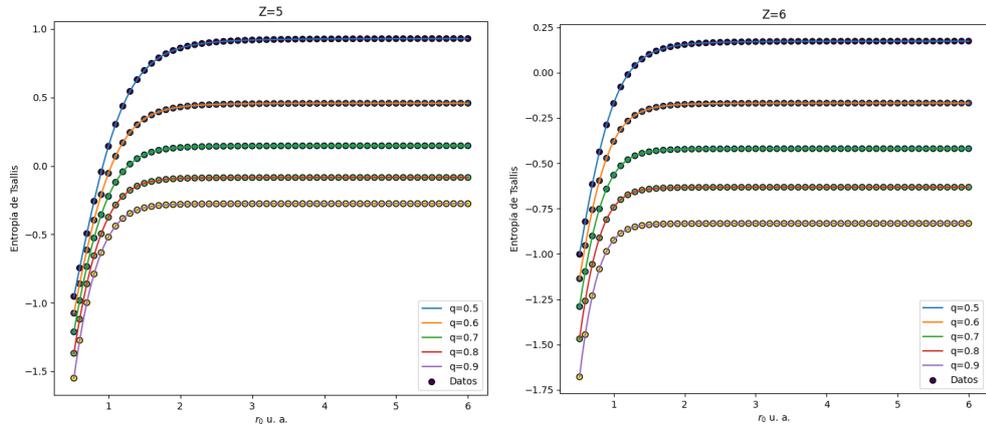


Figura 3.18 – Entropía de Tsallis para $Z = 5, 6$ variando el radio de confinamiento r_0 .

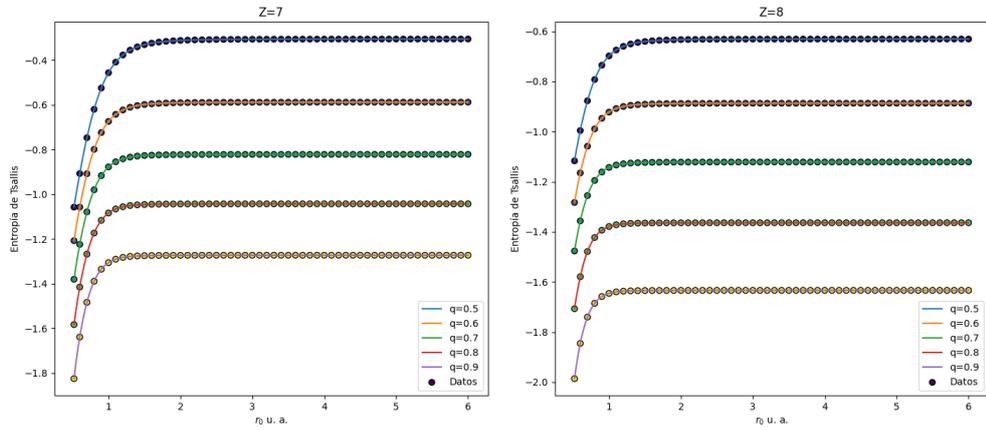


Figura 3.19 – Entropía de Tsallis para $Z = 7, 8$ variando el radio de confinamiento r_0 .

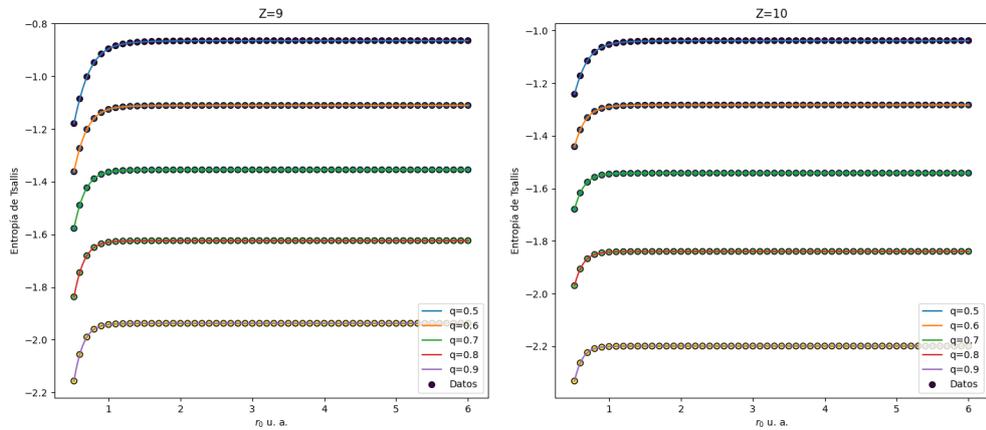


Figura 3.20 – Entropía de Tsallis para $Z = 9, 10$ variando el radio de confinamiento r_0 .

En la Figura 3.21 se puede apreciar la complejidad de Fisher-Shannon (C_{FS}). Los resultados son bastante interesantes por el hecho de que al observar su comportamiento se puede apreciar que el orden en que se presentan los mínimos al aumentar la carga nuclear en la entropía de Kullback-Leibler (KL) se encuentran muy cercanos de los encontrados en esta medida. Para $Z = 1$, $KL \sim 2$ u.a., $C_{FS} \sim 2.6$ u.a., para $Z = 2$, $KL \sim 1$ u.a., $C_{FS} \sim 1.1$ u.a., para $Z = 3$, $KL \sim 0.7$ u.a., $C_{FS} \sim 0.8$ u.a., para $Z = 4$, $KL \sim 0.5$ u.a., $C_{FS} \sim 0.6$ u.a. y para $Z = 5$, $KL = 0.5$ u.a., $C_{FS} \sim 0.5$ u.a. En $Z \geq 6$ pasamos a tener mínimos globales y locales y todos se presentan en 0.5 u.a. En el caso de la C_{FS} tenemos mínimos globales y en la entropía de KL tenemos mínimos locales. El mínimo en $Z = 6 <$ el mínimo en $Z = 7$, ..., el mínimo en $Z = 10$ para la C_{FS} . Mientras que el mínimo local en $Z = 6 <$ el mínimo local en $Z = 7$, ..., el mínimo local en $Z = 10$ para la entropía de KL. Es interesante ver que el orden de las dos medidas se sigue respetando, es decir, estas medidas distinguen el efecto de la correlación al aumentar de la carga nuclear.

Finalmente en la Figura 3.22 se puede apreciar la información mutua, la cual muestra algunas cosas interesantes como lo es que al aumentar la carga nuclear afecta directamente el entrelazamiento, es decir, el entrelazamiento es inversamente proporcional a la carga nuclear. Lo cual indica que la atracción de los electrones con el núcleo hace que el entrelazamiento se haga casi cero. Adicional a esto, el confinamiento ocasiona que a medida que reducimos el radio de la cavidad esférica, la información mutua disminuye. En donde para $Z \geq 5$ esta medida alcanza el valor del caso libre para todos los radios de confinamiento. Es importante resaltar que aunque la información tiene un valor muy cercano a cero, no es cero. Físicamente nos estaría indicando que el entrelazamiento aunque es muy débil continua presente.

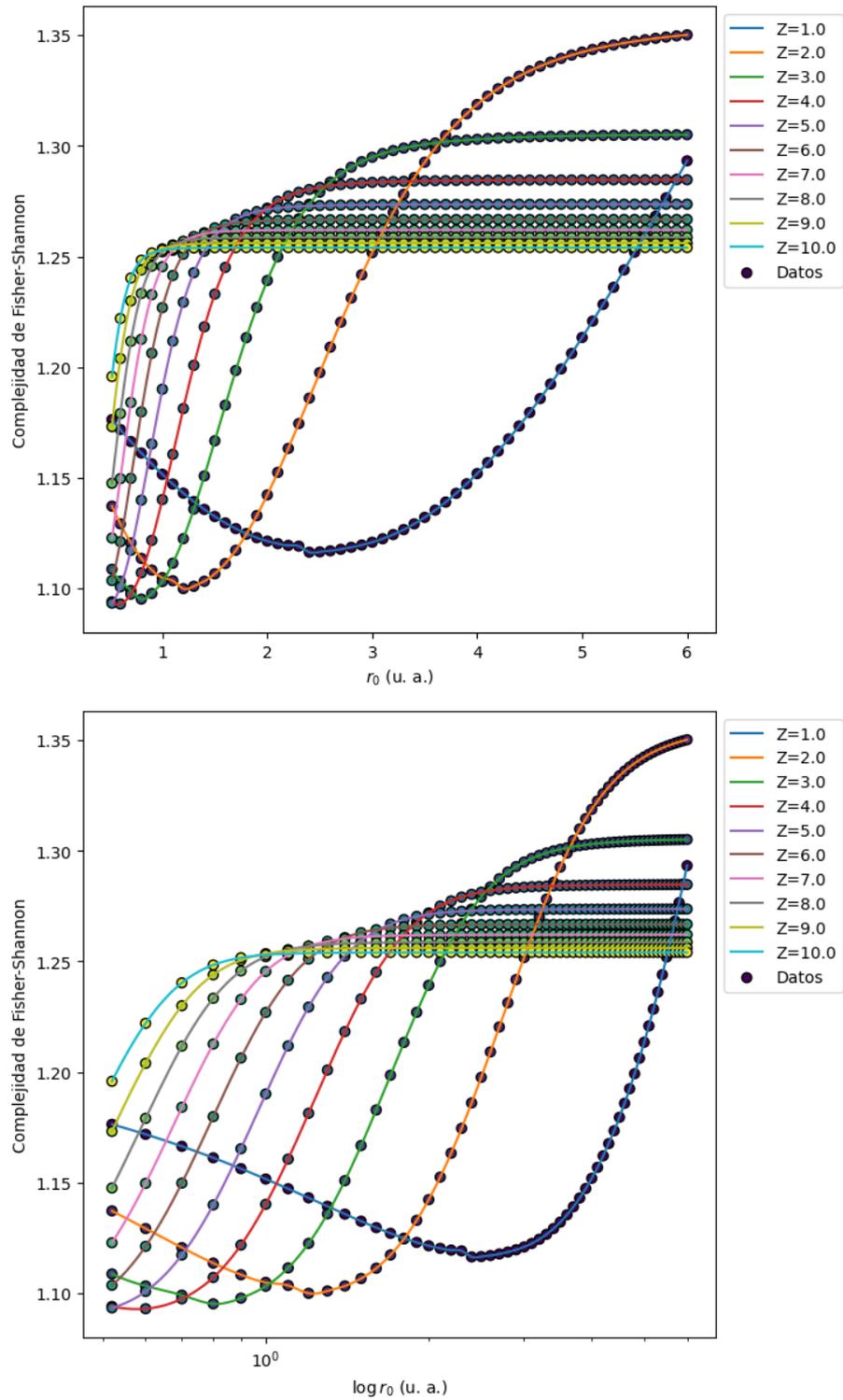


Figura 3.21 – Complejidad de Fisher-Shannon para diferentes átomos helioides variando el radio de confinamiento r_0 . La imagen inferior esta en escala logarítmica para distinguir mejor los resultados.

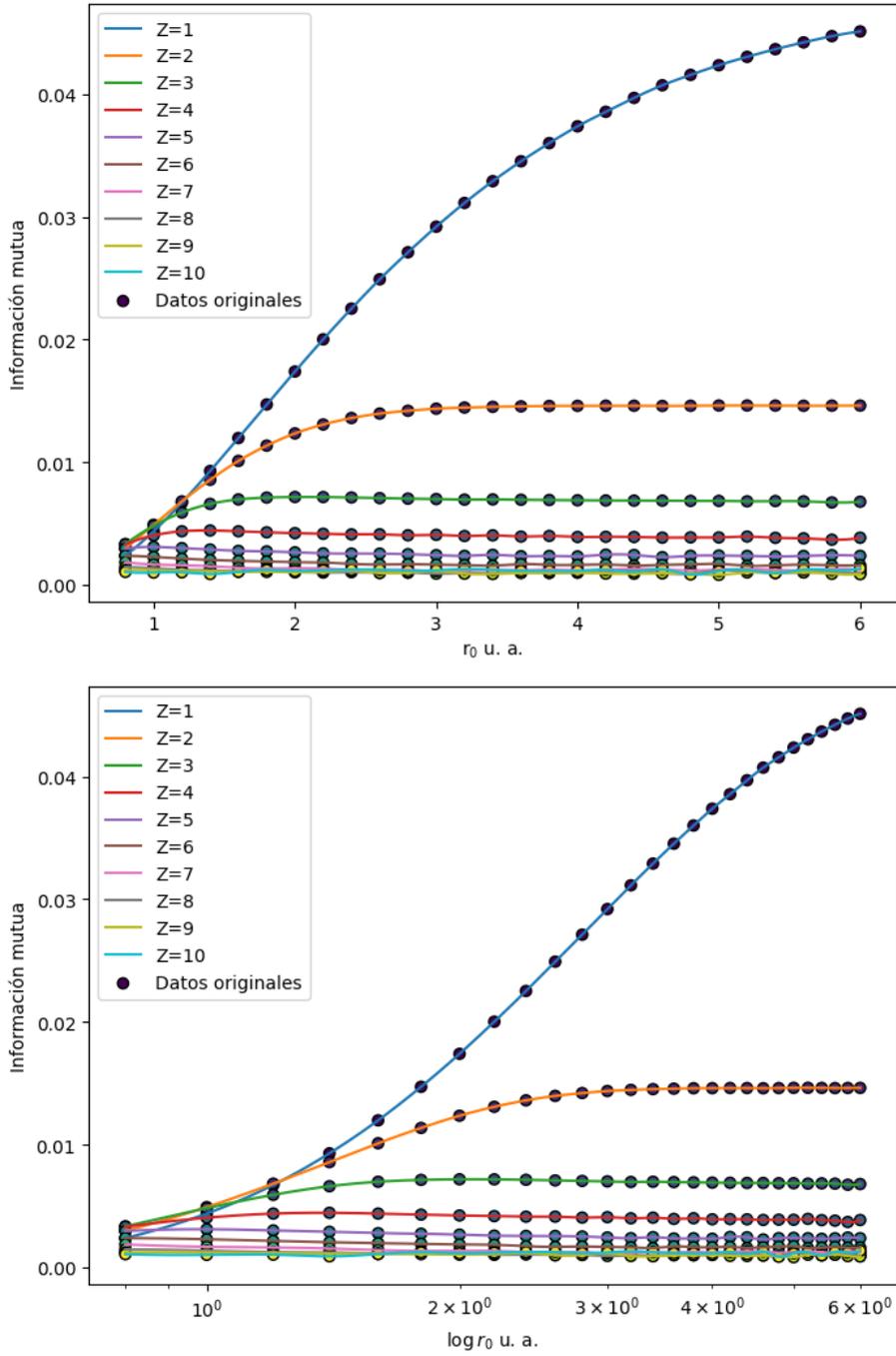


Figura 3.22 – Información mutua para diferentes átomos helioides variando el radio de confinamiento r_0 . La imagen inferior esta en escala logarítmica para distinguir mejor los resultados.

3.3.2. Conclusiones

Importancia de la correlación electrónica y el entrelazamiento cuántico: La correlación electrónica y el entrelazamiento cuántico son fenómenos fundamentales en sistemas cuánticos que influyen significativamente en su comportamiento y estructura. Estos fenómenos emergen de la naturaleza intrínsecamente correlacionada de los electrones en sistemas cuánticos, lo que lleva a una distribución electrónica no trivial y a propiedades emergentes únicas.

Relevancia de las medidas informacionales en la caracterización de sistemas cuánticos: Las medidas informacionales, como las entropías y las medidas de complejidad, desempeñan un papel crucial en la caracterización de sistemas cuánticos debido a su capacidad para capturar la información contenida en la distribución electrónica y su sensibilidad a la correlación y el entrelazamiento cuántico.

Reflejo de la correlación electrónica en medidas de información: La presencia o ausencia de correlación electrónica se refleja claramente en medidas de información como la entropía de Shannon y la complejidad de Fisher-Shannon. Estas medidas muestran cambios significativos cuando se agregan términos de correlación electrónica a las funciones de onda, lo que subraya la importancia de considerar la correlación electrónica en la descripción de sistemas cuánticos.

Influencia del entrelazamiento cuántico en la distribución electrónica: El entrelazamiento cuántico entre los electrones tiene un impacto directo en la distribución electrónica y en la información contenida en ella. Las medidas de entrelazamiento cuántico, como la información mutua, proporcionan una caracterización cuantitativa de la correlación entre los electrones y la información compartida entre ellos, lo que revela la complejidad de las interacciones cuánticas en el sistema.

Selección adecuada de funciones de onda para capturar la correlación y el entrelazamiento: La calidad de la descripción del sistema cuántico depende en gran medida de la selección de funciones de onda que capturen de manera precisa la correlación electrónica y el entrelazamiento cuántico presentes en el sistema. Las medidas de información pueden utilizarse como herramientas para evaluar la calidad de estas descripciones, destacando la importancia de seleccionar funciones de onda adecuadas para una comprensión profunda del sistema.

En resumen, las medidas informacionales proporcionan una visión única de la distribución electrónica en sistemas cuánticos, permitiendo la identificación y cuantificación de la correlación electrónica y el entrelazamiento cuántico. Estos resultados son fundamentales para una comprensión más profunda de los sistemas cuánticos y tienen implicaciones importantes en áreas como la química cuántica y la física de materia condensada.

4

Conclusiones generales

Se examinó el comportamiento del átomo de helio confinado en una cavidad esférica impenetrable. Para ello, se emplearon diferentes funciones de onda con distinta calidad y se aplicó el método variacional directo para resolver el sistema. Se calcularon diversas medidas de la información (entropía de Shannon, potencia entrópica de Shannon, información de Fisher, entropía de Kullback-Leibler, Desequilibrio, entropía de Tsallis, complejidad de Fisher-Shannon, información mutua y entropía lineal), varias de estas medidas no habían sido reportadas anteriormente. Además, se encontraron señales de correlación electrónica en todas las medidas de información analizadas.

Finalmente, al aumentar la carga nuclear Z en el átomo de helio confinado, se observa una disminución en la correlación electrónica. En el límite de una carga nuclear alta, las medidas de la información exhiben un comportamiento constante similar al caso libre de confinamiento, lo cual se explica por la contribución predominante de la energía cinética en sistemas altamente confinados.

En conjunto, estos resultados resaltan la importancia del confinamiento en átomos y cómo afecta su complejidad y correlación electrónica. Las medidas estadísticas de complejidad y las medidas de la información han demostrado ser herramientas útiles para analizar y caracterizar estos efectos en el sistema, proporcionando una comprensión más profunda de su comportamiento y propiedades.



Perspectivas

Se presentaron resultados de sistemas que han sido ampliamente estudiados, sin embargo, el uso de las entropías de la información tiene muy pocos años que se ha ido implementado a estos sistemas. Aquí se presenta una extensión de los trabajos que hasta la fecha se han realizado. Los resultados encontrados pueden servir a otros autores interesados en el tema y usarlos para estudios más completos donde se introduzcan correcciones relativistas y someterlos a campos eléctricos y magnéticos. Además, podría extenderse el trabajo para diferentes átomos hidrogenoides, También podría utilizarse un potencial diferente que haga que la cavidad sea penetrable.

En el sistema de dos electrones hay mucho más por hacer. Al inicio del proyecto se propuso trabajar en la transformada de Fourier para el caso libre de confinamiento y confinado por una barrera de potencial infinito, pero al enfrentarnos al problema pudimos notar que es sumamente complicado obtener dicha transformada en forma analítica y, hasta donde sabemos sigue siendo un problema abierto. Una de las recomendaciones que se hicieron por parte de los sinodales del comité de seguimiento fue explorar los primeros estados excitados. Así, se realizó el estudio de los estados $2s^2$, $1s2s_{Triplet}$, $1s2s_{Singlete}$ mediante el método variacional directo utilizando una función de onda sin correlación electrónica. Sin embargo, se decidió no incluir dichos resultados en la tesis ya que éstos habían sido reportados recientemente por Roberto Reyes [152]. Con base a estos mismos podrían estudiarse las medidas de la información estudiadas en el estado base. Adicionalmente, se podrían estudiar diferentes átomos helioides en estos estados de energía. Por otro lado, las medidas entrópicas utilizadas en este trabajo se pueden extender para el estudio de átomos y sistemas confinados de 3 o más electrones.

Bibliografía

- [1] Claude E Shannon. A mathematical theory of communication. *The Bell system technical journal*, 27(3):379–423, 1948.
- [2] Edwin T Jaynes. Information theory and statistical mechanics. *Physical review*, 106(4):620, 1957.
- [3] Steven J Phillips, Robert P Anderson, and Robert E Schapire. Maximum entropy modeling of species geographic distributions. *Ecological modelling*, 190(3-4):231–259, 2006.
- [4] Tamás Sándor Biró and Antal Jakovác. Entropy of artificial intelligence. *Universe*, 8(1):53, 2022.
- [5] Juan Maldacena and Guilherme L Pimentel. Entanglement entropy in de sitter space. *Journal of High Energy Physics*, 2013(2):1–31, 2013.
- [6] Juan Maldacena. Black holes and quantum information. *Nature Reviews Physics*, 2(3):123–125, 2020.
- [7] A Sommerfeld and H Welker. Artificial limiting conditions in the kepler problem. *Ann. Phys*, 32:56–65, 1938.
- [8] A Bijl, J De Boer, and A Michels. Properties of liquid helium ii. *Physica*, 8(7):655–675, 1941.
- [9] KK Singh. Theory of boundary perturbation and the compressed hydrogen molecular ion. *Physica*, 30(1):211–222, 1964.

- [10] D. R. Herschbach, J. Avery, and O. Goscinski, editors. *Dimensional Scaling in Chemical Physics*. Kluwer Academic Publisher, London, United Kingdom, 1993.
- [11] Nicholas Rivera, Thomas Christensen, and Prineha Narang. Phonon polaritonics in two-dimensional materials. *Nano Letters*, 19(4):2653–2660, 2019.
- [12] MP Cox, G Ertl, and R Imbihl. Spatial self-organization of surface structure during an oscillating catalytic reaction. *Physical review letters*, 54(15):1725, 1985.
- [13] S. Jakubith, H. H. Rotermund, W. Engel, A. Von Oertzen, and G. Ertl. Observation of a novel type of oscillatory behavior in the co oxidation reaction on platinum surfaces. *Physical Review Letters*, 65(24):3013, 1990.
- [14] C. Beta, M. G. Moula, A. S. Mikhailov, H. H. Rotermund, and G. Ertl. Spinodal decomposition during binary gas adsorption in mesoporous solids. *Physical Review Letters*, 93(18):188302, 2004.
- [15] MG Naber. Two-dimensional hydrogen-like atom in a constant magnetic field. *Journal of Mathematical Physics*, 60(10):102101, 2019.
- [16] Jules D Levine. Nodal hydrogenic wave functions of donors on semiconductor surfaces. *Physical Review*, 140(2A):A586, 1965.
- [17] Shu-Shen Li and Jian-Bai Xia. Electronic states of a hydrogenic donor impurity in semiconductor nano-structures. *Physics Letters A*, 366(1-2):120–123, 2007.
- [18] Thomas M Miller and Benjamin Bederson. Atomic and molecular polarizabilities—a review of recent advances. *Advances in atomic and molecular physics*, 13:1–55, 1978.
- [19] P Harrison. Quantum wells wires and quantum dots. *University of Leeds, Leeds, UK*, 2005.
- [20] D Munjal, KD Sen, and V Prasad. Shape effect on information theoretic measures of quantum heterostructures. *Journal of Physics Communications*, 2(2):025002, 2018.
- [21] Hannes Pichler, Sheng-Tao Wang, Lei Zhou, Soonwon Choi, and Mikhail D. Lukin. Computational complexity of the rydberg blockade in two dimensions. *arXiv preprint*, arXiv:1809.04954, 2018.
- [22] Theodore J Yoder. Optimal quantum subsystem codes in two dimensions. *Physical Review A*, 99(5):052333, 2019.
- [23] Brian Kiraly, Alexander N Rudenko, Werner MJ van Weerdenburg, Daniel Wegner, Mikhail I Katsnelson, and Alexander A Khajetoorians. An orbitally derived single-atom magnetic memory. *Nature communications*, 9(1):3904, 2018.

- [24] Iulia Buluta, Sahel Ashhab, and Franco Nori. Natural and artificial atoms for quantum computation. *Reports on Progress in Physics*, 74(10):104401, 2011.
- [25] Kenneth R Brown, Jungsang Kim, and Christopher Monroe. Co-designing a scalable quantum computer with trapped atomic ions. *npj Quantum Information*, 2(1):1–10, 2016.
- [26] J. R. Sabin, E. Brandas, and S. A. Cruz, editors. *The Theory of Quantum Confined Systems. parts I and II*, volume 57 and 58 of *Advances in Quantum Chemistry*. Academic Press, 2009.
- [27] Kali Das Sen and KD Sen. *Electronic structure of quantum confined atoms and molecules*. Springer, 2014.
- [28] E Ley-Koo. Recent progress in confined atoms and molecules: Superintegrability and symmetry breakings. *Revista mexicana de física*, 64(4):326–363, 2018.
- [29] KD Sen. Characteristic features of Shannon information entropy of confined atoms. *The Journal of chemical physics*, 123(7):074110, 2005.
- [30] HH Corzo, E Castaño, HG Laguna, and RP Sagar. Measuring localization-delocalization phenomena in a quantum corral. *Journal of Mathematical Chemistry*, 51:179–193, 2013.
- [31] N Aquino, A Flores-Riveros, and JF Rivas-Silva. Shannon and Fisher entropies for a hydrogen atom under soft spherical confinement. *Physics Letters A*, 377(34-36):2062–2068, 2013.
- [32] Li Guang Jiao, Li Rong Zan, Yong Zhi Zhang, and Yew Kam Ho. Benchmark values of Shannon entropy for spherically confined hydrogen atom. *International Journal of Quantum Chemistry*, 117(13):e25375, 2017.
- [33] Wallas S Nascimento and Frederico V Prudente. Shannon entropy: A study of confined hydrogenic-like atoms. *Chemical Physics Letters*, 691:401–407, 2018.
- [34] Neetik Mukherjee and Amlan K Roy. Information-entropic measures for non-zero l states of confined hydrogen-like ions. *The European Physical Journal D*, 72:1–13, 2018.
- [35] Neetik Mukherjee and Amlan K Roy. Information-entropic measures in free and confined hydrogen atom. *International Journal of Quantum Chemistry*, 118(14):e25596, 2018.
- [36] Neetik Mukherjee and Amlan K Roy. Information-entropic measures for non-zero l states of confined hydrogen-like ions. *The European Physical Journal D*, 72:1–13, 2018.
- [37] Michael-Adán Martínez-Sánchez, Rubicelia Vargas, and Jorge Garza. Shannon entropy for the hydrogen atom confined by four different potentials. *Quantum Reports*, 1(2):208–218, 2019.

- [38] Saúl JC Salazar, Humberto G Laguna, Vinod Prasad, and Robin P Sagar. Shannon-information entropy sum in the confined hydrogenic atom. *International Journal of Quantum Chemistry*, 120(11):e26188, 2020.
- [39] Wallas Santos Nascimento, Marcos Melo de Almeida, and Frederico Vasconcelos Prudente. Coulomb correlation and information entropies in confined helium-like atoms. *The European Physical Journal D*, 75(6):171, 2021.
- [40] Sangita Majumdar, Neetik Mukherjee, and Amlan K Roy. Various complexity measures in confined hydrogen atom. *Chemical Physics Letters*, 687:322–329, 2017.
- [41] Ronald Aylmer Fisher. Theory of statistical estimation. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 22, pages 700–725. Cambridge University Press, 1925.
- [42] Iwo Białyński-Birula and Jerzy Mycielski. Uncertainty relations for information entropy in wave mechanics. *Communications in Mathematical Physics*, 44:129–132, 1975.
- [43] Solomon Kullback and Richard A Leibler. On information and sufficiency. *The annals of mathematical statistics*, 22(1):79–86, 1951.
- [44] S Kullback. Information theory and statistics John Wiley and sons, inc. *New York*, 1959.
- [45] O Onicescu. Theorie de l’information. *Energie informationnelle*, pages 841–842, 1966.
- [46] Constantino Tsallis. Possible generalization of boltzmann-gibbs statistics. *Journal of statistical physics*, 52:479–487, 1988.
- [47] Constantino Tsallis. *Introduction to nonextensive statistical mechanics: approaching a complex world*, volume 1. Springer, 2009.
- [48] Murray Gell-Mann and Constantino Tsallis. *Nonextensive entropy: interdisciplinary applications*. Oxford University Press, 2004.
- [49] Constantino Tsallis. What are the numbers that experiments provide. *Quimica Nova*, 17(6):468–471, 1994.
- [50] Constantino Tsallis and Andre MC Souza. Constructing a statistical mechanics for becco-cohen superstatistics. *Physical Review E*, 67(2):026106, 2003.
- [51] Grzegorz Wilk and Z Włodarczyk. Interpretation of the nonextensivity parameter q in some applications of tsallis statistics and lévy distributions. *Physical Review Letters*, 84(13):2770, 2000.

- [52] Ricardo López-Ruiz, Ágnes Nagy, Elvira Romera, and Jaime Sañudo. A generalized statistical complexity measure: Applications to quantum systems. *Journal of Mathematical Physics*, 50(12):123528, 2009.
- [53] Ricardo López-Ruiz, Jaime Sañudo, Elvira Romera, and Xavier Calbet. Statistical complexity and Fisher-Shannon information: Applications. *Statistical Complexity: Applications in Electronic Structure*, pages 65–127, 2011.
- [54] Łukasz Rudnicki, Irene V Toranzo, Pablo Sánchez-Moreno, and Jesús S Dehesa. Monotone measures of statistical complexity. *Physics Letters A*, 380(3):377–380, 2016.
- [55] D Puertas-Centeno. Differential-escort transformations and the monotonicity of the lmc-rényi complexity measure. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 518:177–189, 2019.
- [56] Takuya Yamano. A statistical measure of complexity with nonextensive entropy. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 340(1-3):131–137, 2004.
- [57] Takuya Yamano. A statistical complexity measure with nonextensive entropy and quasi-multiplicativity. *Journal of Mathematical Physics*, 45(5):1974–1987, 2004.
- [58] Robin P Sagar and Nicolais L Guevara. Mutual information and correlation measures in atomic systems. *The Journal of chemical physics*, 123(4):044108, 2005.
- [59] HG Laguna and RP Sagar. Position–momentum correlations in the moshinsky atom. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 45(2):025307, 2011.
- [60] RO Esquivel, S López-Rosa, M Molina-Espíritu, JC Angulo, and JS Dehesa. Information-theoretic space from simple atomic and molecular systems to biological and pharmacological molecules. *Theoretical Chemistry Accounts*, 135:1–6, 2016.
- [61] Sheila López-Rosa, Moyocoyani Molina-Espíritu, Rodolfo O Esquivel, Catalina Soriano-Correa, and Jesús S Dehesa. Study of the chemical space of selected bacteriostatic sulfonamides from an information theory point of view. *ChemPhysChem*, 17(23):4003–4010, 2016.
- [62] Albert Einstein, Boris Podolsky, and Nathan Rosen. Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete? *Physical review*, 47(10):777, 1935.
- [63] John S Bell. On the einstein podolsky rosen paradox. *Physics Physique Fizika*, 1(3):195, 1964.

- [64] Alain Aspect, Ennio Arimondo, R Kaiser, N Vansteenkiste, and C Cohen-Tannoudji. Laser cooling below the one-photon recoil energy by velocity-selective coherent population trapping: theoretical analysis. *JOSA B*, 6(11):2112–2124, 1989.
- [65] N Vansteenkiste, P Vignolo, and A Aspect. Optical reversibility theorems for polarization: application to remote control of polarization. *JOSA A*, 10(10):2240–2245, 1993.
- [66] John F Clauser and Jonathan P Dowling. Factoring integers with young’s n slit interferometer: Classical-analog versus quantum-digital computers. In *Summaries of Papers Presented at the Quantum Electronics and Laser Science Conference*, page 224. IEEE, 1996.
- [67] M.; Ishizuka H.; Klaus W.; Wakui K.; Takeoka M.; Miki S.; Yamashita T.; Wang Z.; Tanaka A.; Yoshino K.; Nambu Y.; Takahashi S.; Tajima A.; Tomita A.; Domeki T.; Hasegawa T.; Sakai Y.; Kobayashi H.; Asai T.; Shimizu K.; Tokura T.; Tsurumaru T.; Matsui M.; Honjo T.; Tamaki K.; Takesue H.; Tokura Y.; Dynes J. F.; Dixon A. R.; Sharpe A. W.; Yuan Z. L.; Shields A. J.; Uchikoga S.; Legré M.; Robyr S.; Trinkler P.; Monat L.; Page J.-B.; Ribordy G.; Poppe A.; Allacher A.; Maurhart O.; Länger T.; Peev M.; Zeilinger A. Sasaki, M.; Fujiwara. Field test of quantum key distribution in the tokyo qkd network. *Optics express*, 19(11):10387–10409, 2011.
- [68] Alessandro Fedrizzi, Thomas Herbst, Andreas Poppe, Thomas Jennewein, and Anton Zeilinger. A wavelength-tunable fiber-coupled source of narrowband entangled photons. *Optics Express*, 15(23):15377–15386, 2007.
- [69] Sven Ramelow, Alexandra Mech, Marissa Giustina, Simon Gröblacher, Witlef Wieczorek, Jörn Beyer, Adriana Lita, Brice Calkins, Thomas Gerrits, Sae Woo Nam, et al. Highly efficient heralding of entangled single photons. *Optics express*, 21(6):6707–6717, 2013.
- [70] JS Dehesa, T Koga, RJ Yanez, AR Plastino, and RO Esquivel. Quantum entanglement in helium. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45(1):015504, 2011.
- [71] Chien-Hao Lin, Yen-Chang Lin, and Yew Kam Ho. Quantification of linear entropy for quantum entanglement in he, h- and ps- ions using highly-correlated Hylleraas functions. *Few-Body Systems*, 54(11):2147–2153, 2013.
- [72] Yen-Chang Lin, Te-Kuei Fang, and Yew Kam Ho. Quantum entanglement for helium atom in the debye plasmas. *Physics of Plasmas*, 22(3):032113, 2015.
- [73] S López-Rosa, RO Esquivel, Angel Ricardo Plastino, and JS Dehesa. Quantum entanglement of helium-like systems with varying-z: compact state-of-the-art ci wave functions. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 48(17):175002, 2015.

- [74] Santanu Mondal, Kalidas Sen, and Jayanta K Saha. He atom in a quantum dot: Structural, entanglement, and information-theoretical measures. *Physical Review A*, 105(3):032821, 2022.
- [75] Shinsei Ryu and Tadashi Takayanagi. Holographic derivation of entanglement entropy from the anti-de sitter space/conformal field theory correspondence. *Physical review letters*, 96(18):181602, 2006.
- [76] Javier Cano and Walter Pulido. La paradoja de la pérdida de información de los agujeros negros. *Momento*, (58):59–88, 2019.
- [77] Carlos R Estañón, Norberto Aquino, David Puertas-Centeno, and Jesus S Dehesa. Two-dimensional confined hydrogen: An entropy and complexity approach. *International Journal of Quantum Chemistry*, 120(11):e26192, 2020.
- [78] Carlos R Estañón, Norberto Aquino, David Puertas-Centeno, and Jesus S Dehesa. Crámer-rao complexity of the confined two-dimensional hydrogen. *International Journal of Quantum Chemistry*, 121(2):e26424, 2021.
- [79] C. A. Ruiz Estañón. [Entropías de la información de Shannon y Fisher para el átomo de hidrógeno libre y confinado en dos dimensiones](#). Master’s thesis, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, 2019.
- [80] N Aquino and E Castano. Efectos de confinamiento en átomos hidrogenoides bidimensionales. *Revista Mexicana de Física*, 44(6):628–636, 1998.
- [81] Fred Brackx, Nele De Schepper, and Frank Sommen. The two-dimensional clifford-fourier transform. *Journal of mathematical Imaging and Vision*, 26:5–18, 2006.
- [82] RJ Yáñez, Walter Van Assche, and JS Dehesa. Position and momentum information entropies of the d-dimensional harmonic oscillator and hydrogen atom. *Physical Review A*, 50(4):3065, 1994.
- [83] P Sánchez-Moreno, AR Plastino, and JS Dehesa. A quantum uncertainty relation based on Fisher’s information. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 44(6):065301, 2011.
- [84] Jesús S Dehesa. Cramér-rao, fisher-shannon and lmc-rényi complexity-like measures of multidimensional hydrogenic systems with application to rydberg states. *Quantum Reports*, 5(1):116–137, 2023.
- [85] Lukasz Rudnicki, Irene V Toranzo, Pablo Sánchez-Moreno, and Jesús S Dehesa. Monotone measures of statistical complexity. *Physics Letters A*, 380(3):377–380, 2016.

- [86] Elvira Romera and JS Dehesa. The Fisher–Shannon information plane, an electron correlation tool. *The Journal of Chemical Physics*, 120(19):8906–8912, 2004.
- [87] KD Sen, J Antolín, and JC Angulo. Fisher-Shannon analysis of ionization processes and isoelectronic series. *Physical Review A*, 76(3):032502, 2007.
- [88] JC Angulo, J Antolín, and KD Sen. Fisher–Shannon plane and statistical complexity of atoms. *Physics Letters A*, 372(5):670–674, 2008.
- [89] Angel Guerrero, Pablo Sánchez-Moreno, and Jesús S Dehesa. Upper bounds on quantum uncertainty products and complexity measures. *Physical Review A*, 84(4):042105, 2011.
- [90] Ricardo Lopez-Ruiz, Hector L Mancini, and Xavier Calbet. A statistical measure of complexity. *Physics letters A*, 209(5-6):321–326, 1995.
- [91] Raquel G Catalán, José Garay, and Ricardo López-Ruiz. Features of the extension of a statistical measure of complexity to continuous systems. *Physical Review E*, 66(1):011102, 2002.
- [92] Alfréd Rényi. On measures of entropy and information. In *Proceedings of the Fourth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, Volume 1: Contributions to the Theory of Statistics*, volume 4, pages 547–562. University of California Press, 1961.
- [93] Johan Ludwig William Valdemar Jensen. Sur les fonctions convexes et les inégalités entre les valeurs moyennes. *Acta mathematica*, 30(1):175–193, 1906.
- [94] JS Dehesa, P Sánchez-Moreno, and RJ Yáñez. Cramer–rao information plane of orthogonal hypergeometric polynomials. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 186(2):523–541, 2006.
- [95] David J Griffiths and Darrell F Schroeter. *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge university press, 2018.
- [96] CR Estañón, HE Montgomery Jr, JC Angulo, and N Aquino. The confined helium atom; an informational approach. *arXiv preprint arXiv:2305.07246*, 2023.
- [97] Martin Karplus and Richard Needham Porter. Atoms and molecules; an introduction for students of physical chemistry. *Atoms and molecules; an introduction for students of physical chemistry*, 1970.
- [98] Ira N Levine, Daryle H Busch, and Harrison Shull. *Quantum chemistry*, volume 6. Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009.

- [99] Frank L Pilar. *Elementary quantum chemistry*. Courier Corporation, 2001.
- [100] OpenAI. Gpt-3.5 [chatgpt]. <https://openai.com>, 2021.
- [101] Robin P Sagar, Humberto G Laguna, and Nicolais L Guevara. Conditional entropies and position–momentum correlations in atomic systems. *Molecular Physics*, 107(19):2071–2080, 2009.
- [102] Sri Purwaningsih, Pekik Nurwantoro, and Arief Hermanto. Calculation of ground state energy of helium using hylleraas trial function expansion. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 12(8):1178–1182, 2019.
- [103] R Benesch. Algebraic determination of electron-nuclear and electron-electron distribution functions from hlleraas type wavefunctions. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 4(11):1403, 1971.
- [104] Chien-Hao Lin and Yew Kam Ho. Shannon information entropy in position space for two-electron atomic systems. *Chemical Physics Letters*, 633:261–264, 2015.
- [105] Jen-Hao Ou and Yew Kam Ho. Shannon information entropy in position space for the ground and singly excited states of helium with finite confinements. *Atoms*, 5(2):15, 2017.
- [106] CA Ten Seldam and SR De Groot. On the ground state of a model for compressed helium. *Physica*, 18(11):891–904, 1952.
- [107] E. V. Ludeña. Scf hartree–fock calculations of ground state wavefunctions of compressed atoms. *J. Chem. Phys.*, 69(4):1770–1775, 1978.
- [108] T. D. Young, R. Vargas, and J. Garza. A hartree-fock study of the confined helium atom: Local and global basis set approaches. *Phys. Lett. A*, 380(5-6):712–717, 2016.
- [109] N. Aquino, J. Garza, A. Flores-Riveros, J. F. Rivas-Silva, and K. D. Sen. Confined helium atom low-lying s states analyzed through correlated hylleraas wave functions and the kohn-sham model. *J. Chem. Phys.*, 124(5):054311, 2006.
- [110] C. Joslin and S. Goldman. Quantum montecarlo studies of two-electron atoms constrained in spherical boxes. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 25(9):1965, 1992.
- [111] N. Aquino, A. Flores-Riveros, and J. F. Rivas-Silva. The compressed helium atom variationally treated via a correlated hylleraas wave function. *Phys. Lett. A*, 307(5-6):326–336, 2003.

- [112] A. Flores-Riveros and A. Rodriguez-Contreras. Compression effects in helium-like atoms ($z=1, \dots, 5$) constrained by hard spherical walls. *Phys. Lett. A*, 372(40):6175–6182, 2008.
- [113] A. Flores-Riveros, N. Aquino, and Montgomery Jr. HE. Spherically compressed helium atom described by perturbative and variational methods. *Phys. Lett. A*, 374(10):1246–1252, 2010.
- [114] C. Laughlin and S. I. Chu. A highly accurate study of a helium atom under pressure. *J. Phys. A: Theor. Math. Phys.*, 42(26):265004, 2009.
- [115] Montgomery Jr. HE, N. Aquino, and A. Flores-Riveros. The ground state energy of a helium atom under strong confinement. *Phys. Lett. A*, 374(19-20):2044–2047, 2010.
- [116] C. L. Wilson, Montgomery Jr. HE, K. D. Sen, and D. C. Thompson. Electron correlation energy in confined two-electron systems. *Phys. Lett. A*, 374(43):4415–4419, 2010.
- [117] N. Aquino. The role of correlation in the ground state energy of confined helium atom. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1579, pages 136–140, 2014.
- [118] C. Le Sech and A. Banerjee. A variational approach to the dirichlet boundary condition: application to confined h-, he and li. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 44(10):105003, 2011.
- [119] S. Bhattacharyya, J. K. Saha, P. K. Mukherjee, and T. K. Mukherjee. Precise estimation of the energy levels of two-electron atoms under spherical confinement. *Phys. Scr.*, 87(6):065305, 2013.
- [120] Wallas Santos Nascimento, Marcos Melo de Almeida, and Frederico Vasconcellos Prudente. Coulomb correlation and information entropies in confined helium-like atoms. *Eur. Phys. J. D*, 75(6):171, 2021.
- [121] E. V. Ludeña and M. Gregori. Configuration interaction calculations for two-electron atoms in a spherical box. *J. Chem. Phys.*, 71(5):2235–2240, 1979.
- [122] D. Baye and J. Dohet-Eraly. Confined helium in lagrange meshes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:31417–31426, 2015.
- [123] Shi Ting-Yun, BAO Cheng-Guang, and LI Bai-Wen. Energy spectra of the confined atoms obtained by using b-splines. *Commun. Theor. Phys.*, 35(2):195, 2001.
- [124] S. B. Doma and F. N. El-Gammal. Application of variational montecarlo method to the confined helium atom. *J. Theor. Appl. Phys.*, 6(1):1–7, 2012.
- [125] A. Sarsa and C. Le-Sech. Variational montecarlo method with dirichlet boundary conditions: application to the study of confined systems by impenetrable surfaces with different symmetries. *J. Chem. Theory Comput.*, 7:2786–2794, 2011.

- [126] J. Garza, R. Vargas, and A. Vela. Numerical-self-consistent field method to solve the khonsham equations in confined many-eletron atoms. *Phys. Rev. E*, 58:3949–3954, 1998.
- [127] S. Majumdar and A. K. Roy. Shannon entropy in confined he-like ions within a density functional formalism. *Quant. Rep.*, 2:189–207, 2020.
- [128] S. Majumdar and A. K. Roy. Density functional study of atoms spatially confined inside a hard sphere. *Int. J. Quantum Chem.*, 121:e26630, 2021.
- [129] Ibraheem Nasser and Afaf Abdel-Hady. Fisher information and shannon entropy calculations for two-electron systems. *Canadian Journal of Physics*, 98(8):784–789, 2020.
- [130] I Nasser, Mostafa Zeama, and Afaf Abdel-Hady. The nonadditive entropy for the ground state of helium-like ions using hellmann potential. *Molecular Physics*, 118(3):1612105, 2020.
- [131] Xiao-Yin Pan, Virah Sahni, and Lou Massa. On the Hylleraas coordinates. *arXiv preprint physics/0310128*, 2003.
- [132] HE Montgomery Jr and Vladimir I Pupyshev. Confined helium: excited singlet and triplet states. *Physics Letters A*, 377(40):2880–2883, 2013.
- [133] Axel D Becke. Density functional calculations of molecular bond energies. *The Journal of Chemical Physics*, 84(8):4524–4529, 1986.
- [134] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2):785, 1988.
- [135] S. Kullback and R. A. Leibler. On information and sufficiency. *The Annals of Mathematical Statistics*, 22(1):79–86, 1951.
- [136] R. López-Ruiz, J. Sañudo, E. Romera, and X. Calbet. Statistical complexity and Fisher-Shannon information: Applications. *Statistical Complexity: Applications in Electronic Structure*, pages 65–127, 2011.
- [137] R. López Ruiz and J. Sañudo. Statistical complexity. applications in electronic systems. *J. Comput. Sci.*, (ART-2015-95144), 2015.
- [138] C. Tsallis. Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics. *Journal of Statistical Physics*, 52:479–487, 1988.
- [139] C. Tsallis. Computational applications of nonextensive statistical mechanics. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 227(1):51–58, 2009.

- [140] Ibraheem Nasser, César Martínez-Flores, Mostafa Zeama, Rubicelia Vargas, and Jorge Garza. Tsallis entropy: A comparative study for the 1s²-state of helium atom. *Physics Letters A*, 392:127136, 2021.
- [141] Przemysław Kościk and Jayanta Kumar Saha. Entanglement in helium atom confined in an impenetrable cavity. *The European Physical Journal D*, 69:1–4, 2015.
- [142] John Von Neumann. *Mathematical foundations of quantum mechanics: New edition*, volume 53. Princeton university press, 2018.
- [143] Giovanni Manfredi and Marc R Feix. Entropy and wigner functions. *Physical Review E*, 62(4):4665, 2000.
- [144] Jose C Principe. *Information theoretic learning: Renyi's entropy and kernel perspectives*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [145] Cuba. <https://feynarts.de/cuba/>. Cuba-4.2. 24 Nov 2020.
- [146] FA Parpia and IP Grant. Accurate dirac-coulomb energies for the ground states of helium-like atoms. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 23(2):211, 1990.
- [147] Zhao Yun-Hui, Hai Wen-Hua, Zhao Cheng-Lin, and Luo Xiao-Bing. Boundedness and convergence of perturbed corrections for helium-like ions in ground states. *Chinese Physics B*, 17(5):1720, 2008.
- [148] Li-Yan Tang, Yong-Bo Tang, Ting-Yun Shi, and James Mitroy. Solution of the dirac coulomb equation for helium-like ions in the poet-temkin model. *The Journal of Chemical Physics*, 139(13), 2013.
- [149] A Bağcı and PE Hoggan. Solution of the dirac- coulomb equation using the rayleigh- ritz method. results for he- like atoms. 2023.
- [150] HE Montgomery and Vladimir I Pupyshev. Confined two-electron systems: excited singlet and triplet s states. *Theoretical Chemistry Accounts*, 134:1–7, 2015.
- [151] A Flores-Riveros and A Rodriguez-Contreras. Compression effects in helium-like atoms ($z=1, \dots, 5$) constrained by hard spherical walls. *Physics Letters A*, 372(40):6175–6182, 2008.
- [152] José Roberto Reyes García. Estudio variacional de átomos multielectrónicos limitados espacialmente por fronteras cerradas y abiertas. Master's thesis, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, 2022.

- [153] D. R. Herschbach, J. Avery, and O. Goscinski, editors. *Dimensional Scaling in Chemical Physics*. Kluwer Academic Publisher, London, United Kingdom, 1993.
- [154] S Jakubith, Harm-Hinrich Rotermund, Wilfried Engel, A Von Oertzen, and Gerhard Ertl. Spatiotemporal concentration patterns in a surface reaction: Propagating and standing waves, rotating spirals, and turbulence. *Physical Review Letters*, 65(24):3013, 1990.
- [155] Carsten Beta, M Golam Moula, Alexander S Mikhailov, Harm H Rotermund, and Gerhard Ertl. Excitable co oxidation on pt (110) under nonuniform coupling. *Physical review letters*, 93(18):188302, 2004.
- [156] Hannes Pichler, Sheng-Tao Wang, Leo Zhou, Soonwon Choi, and Mikhail D Lukin. Computational complexity of the rydberg blockade in two dimensions. *arXiv preprint arXiv:1809.04954*, 2018.
- [157] N Aquino, A Flores-Riveros, and JF Rivas-Silva. Shannon and Fisher entropies for a hydrogen atom under soft spherical confinement. *Physics Letters A*, 377(34-36):2062–2068, 2013.
- [158] SJC Salazar, HG Laguna, B Dahiya, V Prasad, and RP Sagar. Shannon information entropy sum of the confined hydrogenic atom under the influence of an electric field. *The European Physical Journal D*, 75(4):127, 2021.
- [159] R. A. Rojas Calderón. *Efectos de confinamiento espacial y de núcleo de tamaño finito en sistemas atómicos*. PhD thesis, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, 2019.
- [160] C. Díaz García. *Efectos de confinamiento espacial en átomos multielectrónicos*. PhD thesis, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, 2009.
- [161] A. J. Stam. Some inequalities satisfied by the quantities of information of Fisher and Shannon. *Information and Control*, 2(2):101–112, 1959.
- [162] R González-Férez and JS Dehesa. Characterization of atomic avoided crossings by means of Fisher’s information. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 32:39–43, 2005.
- [163] JL Marin and SA Cruz. Use of the direct variational method for the study of one-and two-electron atomic systems confined by spherical penetrable boxes. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 25(21):4365, 1992.
- [164] J Gorecki and W Byers Brown. Variational boundary perturbation theory for enclosed quantum systems. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 22(17):2659, 1989.

- [165] JL Marin and SA Cruz. On the use of direct variational methods to study confined quantum systems. *American Journal of Physics*, 59(10):931–935, 1991.
- [166] JL Marin and SA Cruz. Enclosed quantum systems: use of the direct variational method. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 24(13):2899, 1991.
- [167] Amir Dembo, Thomas M Cover, and Joy A Thomas. Information theoretic inequalities. *IEEE Transactions on Information theory*, 37(6):1501–1518, 1991.

6

Apéndice A

6.1. El principio variacional lineal

Supongamos que desea calcular la energía de estado fundamental E_0 para un sistema descrito por el hamiltoniano H , pero no puede resolver la ecuación de Schrödinger (independiente del tiempo). Elija cualquier función con las mismas condiciones límite que la exacta. El teorema variacional nos dice lo siguiente:

$$E_0 \leq \langle \psi | H | \psi \rangle \equiv \langle H \rangle \quad (6.1)$$

Es decir, el valor esperado de H en el estado ψ (presumiblemente aproximado) seguramente sobrestima la energía del estado base E_0 . Por supuesto, si ψ resulta ser uno de los estados excitados, obviamente, $\langle H \rangle$ superará a E_0 ; pero el teorema dice que lo mismo vale para cualquier ψ en absoluto [95].

6.2. El principio variacional directo

El método variacional directo fue propuesto y usado con anterioridad por Gorecki y Byers-Brown [164] es desarrollado para tratar sistemas cuánticos confinados Marin y Cruz [165, 166], la idea principal del método es tomar una función de prueba utilizando la solución a la ecuación de Schrödinger (ψ) para el caso libre y conjuntamente tomar el producto por una función de corte (χ) que se anula en la frontera para sistemas de potencial infinito. Matemáticamente esto se puede representar como sigue:

$$\Psi(\vec{r}, \alpha_i) = \psi(\vec{r}, \alpha_i) \chi(\vec{r}) \quad (6.2)$$

donde los α_i son un conjunto de parámetros variacionales. Con esta función de prueba en la ec. (6.1), se minimiza el valor esperado de la energía con respecto a los parámetros variacionales

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \alpha_i} = 0, \quad (6.3)$$

para obtener la energía y la función de onda óptimas.

7

Apéndice B

7.1. Funcional de la energía para el átomo de helio usando una función de onda sin correlación electrónica

$$\psi(r_1, r_2) = B e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2} \quad (7.1)$$

$$\langle \psi(r_1, r_2) | \hat{H} | \psi(r_1, r_2) \rangle = \left\langle \psi(r_1, r_2) \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \psi(r_1, r_2) \right\rangle \quad (7.2)$$

Energía cinética

Podemos observar lo siguiente:

$$\begin{aligned} \langle \psi(r_1, r_2) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 | \psi(r_1, r_2) \rangle &= -16\pi^2 \frac{B^2}{2} \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \nabla_1^2 | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle \\ &\quad - 16\pi^2 \frac{B^2}{2} \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \nabla_2^2 | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle \\ &= -16\pi^2 \frac{B^2}{2} \langle \varphi_2(r_2) | \varphi_2(r_2) \rangle \langle \varphi_1(r_1) | \nabla_1^2 | \varphi_1(r_1) \rangle \\ &\quad - 16\pi^2 \frac{B^2}{2} \langle \varphi_1(r_1) | \varphi_1(r_1) \rangle \langle \varphi_2(r_2) | \nabla_2^2 | \varphi_2(r_2) \rangle, \end{aligned} \quad (7.3)$$

haciendo $r_1 = r_2 = r$ y $\varphi_1(r) = \varphi_2(r) = \varphi(r)$,

$$\begin{aligned}
\langle \psi(r_1, r_2) | -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 | \psi(r_1, r_2) \rangle &= -16\pi^2 \frac{B^2}{2} \langle \varphi_2(r) | \varphi_2(r) \rangle \langle \varphi_1(r) | \nabla^2 | \varphi_1(r) \rangle \\
&\quad - 16\pi^2 \frac{B^2}{2} \langle \varphi_1(r) | \varphi_1(r) \rangle \langle \varphi_2(r) | \nabla^2 | \varphi_2(r) \rangle \\
&= -16\pi^2 B^2 \langle \varphi(r) | \varphi(r) \rangle \langle \varphi(r) | \nabla^2 | \varphi(r) \rangle
\end{aligned} \tag{7.4}$$

Energía potencial

De manera similar para la energía cinética:

$$\begin{aligned}
\langle \psi(r_1, r_2) | -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} | \psi(r_1, r_2) \rangle &= -16\pi^2 B^2 Z \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_1} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle \\
&\quad - 16\pi^2 B^2 Z \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_2} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle \\
&\quad + 16\pi^2 B^2 \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle \\
&= -16\pi^2 B^2 Z \langle \varphi_2(r_2) | \varphi_2(r_2) \rangle \langle \varphi_1(r_1) | \frac{1}{r_1} | \varphi_1(r_1) \rangle \\
&\quad - 16\pi^2 B^2 Z \langle \varphi_1(r_1) | \varphi_1(r_1) \rangle \langle \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_2} | \varphi_2(r_2) \rangle \\
&\quad + B^2 \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle
\end{aligned} \tag{7.5}$$

usando $r_1 = r_2 = r$ y $\varphi_1(r) = \varphi_2(r) = \varphi(r)$ sólo en las dos primeras integrales, obtenemos:

$$\begin{aligned}
\langle \psi(r_1, r_2) | -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} | \psi(r_1, r_2) \rangle &= -16\pi^2 B^2 Z \langle \varphi(r) | \varphi(r) \rangle \langle \varphi(r) | \frac{1}{r} | \varphi(r) \rangle \\
&\quad - 16\pi^2 B^2 Z \langle \varphi(r) | \varphi(r) \rangle \langle \varphi(r) | \frac{1}{r} | \varphi(r) \rangle \\
&\quad + 16\pi^2 B^2 \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle \\
&= -16\pi^2 2B^2 Z \langle \varphi(r) | \varphi(r) \rangle \langle \varphi(r) | \frac{1}{r} | \varphi(r) \rangle \\
&\quad + B^2 \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle
\end{aligned} \tag{7.6}$$

El término que muestra una dificultad mayor es el de repulsión entre el electrón 1 y el electrón 2. Por lo cual la manera de proceder es utilizando la expansión multipolar como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned}
I &= \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell,m}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell,m}(\theta_2, \phi_2) | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle \\
&= \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell,m}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell,m}(\theta_2, \phi_2) | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle \\
&= \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle \langle | Y_{\ell,m}^*(\theta_1, \phi_1) | \rangle \langle | Y_{\ell,m}(\theta_2, \phi_2) | \rangle,
\end{aligned} \tag{7.7}$$

multiplicando y dividiendo por 4π y usando el hecho de que

$$\frac{1}{4\pi} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = Y_{0,0}(\beta_1, \beta_2) Y_{0,0}(\gamma_1, \gamma_2). \quad (7.8)$$

Entonces:

$$I = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{16\pi^2}{2\ell+1} \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle \times \langle | Y_{\ell,m}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{0,0}(\theta_1, \phi_1) | | \langle | Y_{0,0}^*(\theta_2, \phi_2) Y_{\ell,m}(\theta_2, \phi_2) | \rangle \rangle. \quad (7.9)$$

Utilizando la ortonormalidad de los armónicos esféricos:

$$\langle | Y_{\ell',m'}^*(\theta, \phi) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) | \rangle = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}, \quad (7.10)$$

la ec. (7.9) se reduce de la siguiente manera:

$$I = 16\pi^2 \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_{>}} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle. \quad (7.11)$$

En forma integral:

$$I = 16\pi^2 \int_{r_1=0}^{r_1=\infty} |\phi_1(r_1)|^2 r_1^2 dr_1 \left[\int_{r_2=0}^{r_2=r_1} |\phi_2(r_2)|^2 \frac{1}{r_1} r_2^2 dr_2 + \int_{r_2=r_1}^{r_2=\infty} |\phi_2(r_2)|^2 \frac{1}{r_2} r_2^2 dr_2 \right] \\ = 16\pi^2 \int_{r_1=0}^{r_1=\infty} |\phi_1(r_1)|^2 r_1^2 dr_1 \left[\frac{1}{r_1} \int_{r_2=0}^{r_2=r_1} |\phi_2(r_2)|^2 r_2^2 dr_2 + \int_{r_2=r_1}^{r_2=\infty} |\phi_2(r_2)|^2 r_2 dr_2 \right]. \quad (7.12)$$

Finalmente la ec. (7.6) queda como:

$$\langle \psi(r_1, r_2) | -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} | \psi(r_1, r_2) \rangle = -16\pi^2 2B^2 Z \langle \varphi(r) | \varphi(r) \rangle \langle \varphi(r) | \frac{1}{r} | \varphi(r) \rangle \\ + 16\pi^2 B^2 \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_{>}} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle \quad (7.13)$$

7.2. Funcional de la energía para el átomo de helio usando una función de onda con correlación electrónica

El cálculo que se detalla a continuación, se muestra de manera resumida por Harrison [19].

Funcional de la energía en términos de las variables r , s y t

El hamiltoniano está dado como sigue (ver sección anterior):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (7.14)$$

Usando el principio variacional se procede a calcular el funcional de la energía como sigue:

$$\int \psi \hat{H} \psi d\tau = \int \psi \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi d\tau \quad (7.15)$$

La expresión anterior se puede evaluar en forma más sencilla si reescribimos el laplaciano en términos de gradientes utilizando el teorema de Green. Posteriormente se procede a obtener el funcional de la energía en las nuevas coordenadas (r , s y t).

Teorema de Green

Utilizando el teorema de Green podemos escribir el laplaciano como:

$$\int f \nabla^2 f dx dy dz = \int \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right) dx dy dz \quad (7.16)$$

considerando el primer término e integrando por partes

$$\begin{aligned} \int f \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} dx dy dz &= \int dy dz \left[f \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial x} dx \right] \\ &= - \int dy dz \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} dx \end{aligned} \quad (7.17)$$

donde el término $\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0$, ya que es cuadrada integrable $f(\pm\infty) = 0$, por lo cual

$$\begin{aligned} \int f \nabla^2 f dx dy dz &= - \int \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right) dx dy dz \\ &= - \int \nabla f \cdot \nabla f dx dy dz \end{aligned} \quad (7.18)$$

Así, se procede a obtener el laplaciano para el electrón 1, como se muestra

$$\nabla_1 \psi = \frac{\partial \psi}{\partial x_1} \hat{i} + \frac{\partial \psi}{\partial y_1} \hat{j} + \frac{\partial \psi}{\partial z_1} \hat{k} \quad (7.19)$$

con

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_1} = \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial x_1} + \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial x_1} + \frac{\partial \psi}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x_1} \quad (7.20)$$

dado que

$$\begin{aligned} s &= r_1 + r_2 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} + \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2} \\ t &= -r_1 + r_2 = -\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} + \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2} \\ u &= r_{12} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \end{aligned} \quad (7.21)$$

entonces,

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_1} = \frac{x_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial s} - \frac{x_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{(x_2 - x_1)}{u} \frac{\partial \psi}{\partial u} \quad (7.22)$$

por simetría

$$\frac{\partial \psi}{\partial y_1} = \frac{y_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial s} - \frac{y_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{(y_2 - y_1)}{u} \frac{\partial \psi}{\partial u} \quad (7.23)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial z_1} = \frac{z_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial s} - \frac{z_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{(z_2 - z_1)}{u} \frac{\partial \psi}{\partial u} \quad (7.24)$$

de este modo

$$\begin{aligned} \nabla_1 \psi = & \left\{ \frac{x_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial s} - \frac{x_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{(x_2 - x_1)}{u} \frac{\partial \psi}{\partial u} \right\} \hat{i} + \left\{ \frac{y_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial s} - \frac{y_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{(y_2 - y_1)}{u} \frac{\partial \psi}{\partial u} \right\} \hat{j} \\ & + \left\{ \frac{z_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial s} - \frac{z_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{(z_2 - z_1)}{u} \frac{\partial \psi}{\partial u} \right\} \hat{k} \end{aligned} \quad (7.25)$$

y

$$\begin{aligned} \nabla_1 \psi \cdot \nabla_1 \psi = & \left\{ \frac{x_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial s} - \frac{x_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{(x_2 - x_1)}{u} \frac{\partial \psi}{\partial u} \right\}^2 + \left\{ \frac{y_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial s} - \frac{y_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{(y_2 - y_1)}{u} \frac{\partial \psi}{\partial u} \right\}^2 \\ & + \left\{ \frac{z_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial s} - \frac{z_1}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{(z_2 - z_1)}{u} \frac{\partial \psi}{\partial u} \right\}^2 \end{aligned} \quad (7.26)$$

haciendo un poco de álgebra

$$\begin{aligned} \nabla_1 \psi \cdot \nabla_1 \psi = & \left(\frac{x_1}{r_1} \right)^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{x_1}{r_1} \right)^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 - 2 \left(\frac{x_1}{r_1} \right)^2 \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{(x_2 - x_1)^2}{u^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 \\ & - 2 \frac{x_1 (x_2 - x_1)}{r_1 u} \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} + 2 \frac{x_1 (x_2 - x_1)}{r_1 u} \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} \\ & + \left(\frac{y_1}{r_1} \right)^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{y_1}{r_1} \right)^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 - 2 \left(\frac{y_1}{r_1} \right)^2 \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{(y_2 - y_1)^2}{u^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 \\ & - 2 \frac{y_1 (y_2 - y_1)}{r_1 u} \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} + 2 \frac{y_1 (y_2 - y_1)}{r_1 u} \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} \\ & + \left(\frac{z_1}{r_1} \right)^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{z_1}{r_1} \right)^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 - 2 \left(\frac{z_1}{r_1} \right)^2 \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{(z_2 - z_1)^2}{u^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 \\ & - 2 \frac{z_1 (z_2 - z_1)}{r_1 u} \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} + 2 \frac{z_1 (z_2 - z_1)}{r_1 u} \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} \end{aligned} \quad (7.27)$$

agrupando términos semejantes:

$$\begin{aligned} \nabla_1 \psi \cdot \nabla_1 \psi = & \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 \left[\left(\frac{x_1}{r_1} \right)^2 + \left(\frac{y_1}{r_1} \right)^2 + \left(\frac{z_1}{r_1} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 \left[\left(\frac{x_1}{r_1} \right)^2 + \left(\frac{y_1}{r_1} \right)^2 + \left(\frac{z_1}{r_1} \right)^2 \right] \\ & + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 \left[\frac{(x_2 - x_1)^2}{u^2} + \frac{(y_2 - y_1)^2}{u^2} + \frac{(z_2 - z_1)^2}{u^2} \right] \\ & - 2 \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial t} \left[\left(\frac{x_1}{r_1} \right)^2 + \left(\frac{y_1}{r_1} \right)^2 + \left(\frac{z_1}{r_1} \right)^2 \right] \\ & - 2 \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} \left[\frac{x_1 (x_2 - x_1)}{r_1 u} + \frac{y_1 (y_2 - y_1)}{r_1 u} + \frac{z_1 (z_2 - z_1)}{r_1 u} \right] \\ & + 2 \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} \left[\frac{x_1 (x_2 - x_1)}{r_1 u} + \frac{y_1 (y_2 - y_1)}{r_1 u} + \frac{z_1 (z_2 - z_1)}{r_1 u} \right] \end{aligned} \quad (7.28)$$

notemos que:

$$\begin{aligned} r_1^2 &= x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 \\ u^2 &= (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 \\ \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 - r_1^2 &= x_1(x_2 - x_1) + y_1(y_2 - y_1) + z_1(z_2 - z_1) \end{aligned} \quad (7.29)$$

por lo cual (7.28) se reduce a:

$$\begin{aligned} \nabla_1 \psi \cdot \nabla_1 \psi &= \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 - 2 \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial t} - 2 \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} \left[\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 - r_1^2}{ur_1} \right] \\ &\quad + 2 \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} \left[\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 - r_1^2}{r_1 u} \right] \\ &= \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 - 2 \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial t} + 2 \left[\frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} - \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} \right] \left[\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2}{r_1 u} - \frac{r_1}{u} \right] \end{aligned} \quad (7.30)$$

donde:

$$\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 = r_1 r_2 \cos \theta_{12} = r_1 r_2 \left(\frac{r_1^2 + r_2^2 - u^2}{2r_1 r_2} \right) \quad (7.31)$$

utilizando (7.21) llegamos a:

$$\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 = \frac{s^2 + t^2 - 2u^2}{4} \quad (7.32)$$

De esta manera podemos reescribir el último término de la ec. (7.30) como

$$\left[\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2}{r_1 u} - \frac{r_1}{u} \right] = \frac{\frac{s^2 + t^2 - 2u^2}{4}}{\frac{s-t}{2}u} - \frac{s-t}{u} = \frac{2(s^2 + t^2 - 2u^2)}{4u(s-t)} - \frac{s-t}{2u} = \frac{st - u^2}{u(s-t)} \quad (7.33)$$

Por tanto (7.30) se reescribe como:

$$\nabla_1 \psi \cdot \nabla_1 \psi = \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 - 2 \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial t} + 2 \left[\frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} - \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} \right] \left[\frac{st - u^2}{u(s-t)} \right] \quad (7.34)$$

De manera similar para

$$\nabla_2 \psi = \frac{\partial \psi}{\partial x_2} \hat{i} + \frac{\partial \psi}{\partial y_2} \hat{j} + \frac{\partial \psi}{\partial z_2} \hat{k} \quad (7.35)$$

con

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_2} = \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial x_2} + \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial x_2} + \frac{\partial \psi}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x_2} \quad (7.36)$$

entonces,

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_2} = \frac{x_2}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial s} + \frac{x_2}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{(x_2 - x_1)}{u} \frac{\partial \psi}{\partial u} \quad (7.37)$$

por simetría

$$\frac{\partial \psi}{\partial y_2} = \frac{y_2}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial s} + \frac{y_2}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{(y_2 - y_1)}{u} \frac{\partial \psi}{\partial u} \quad (7.38)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial z_2} = \frac{z_2}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial s} + \frac{z_2}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{(z_2 - z_1)}{u} \frac{\partial \psi}{\partial u} \quad (7.39)$$

de este modo

$$\begin{aligned} \nabla_2\psi = & \left\{ \frac{x_2}{r_2} \frac{\partial\psi}{\partial s} + \frac{x_2}{r_2} \frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{(x_2 - x_1)}{u} \frac{\partial\psi}{\partial u} \right\} \hat{i} + \left\{ \frac{y_2}{r_2} \frac{\partial\psi}{\partial s} + \frac{y_2}{r_2} \frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{(y_2 - y_1)}{u} \frac{\partial\psi}{\partial u} \right\} \hat{j} \\ & + \left\{ \frac{z_2}{r_2} \frac{\partial\psi}{\partial s} + \frac{z_2}{r_2} \frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{(z_2 - z_1)}{u} \frac{\partial\psi}{\partial u} \right\} \hat{k} \end{aligned} \quad (7.40)$$

y

$$\begin{aligned} \nabla_2\psi \cdot \nabla_2\psi = & \left\{ \frac{x_2}{r_2} \frac{\partial\psi}{\partial s} + \frac{x_2}{r_2} \frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{(x_2 - x_1)}{u} \frac{\partial\psi}{\partial u} \right\}^2 + \left\{ \frac{y_2}{r_2} \frac{\partial\psi}{\partial s} + \frac{y_2}{r_2} \frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{(y_2 - y_1)}{u} \frac{\partial\psi}{\partial u} \right\}^2 \\ & + \left\{ \frac{z_2}{r_2} \frac{\partial\psi}{\partial s} + \frac{z_2}{r_2} \frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{(z_2 - z_1)}{u} \frac{\partial\psi}{\partial u} \right\}^2 \end{aligned} \quad (7.41)$$

haciendo un poco de álgebra

$$\begin{aligned} \nabla_2\psi \cdot \nabla_2\psi = & \left(\frac{x_2}{r_2} \right)^2 \left(\frac{\partial\psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{x_2}{r_2} \right)^2 \left(\frac{\partial\psi}{\partial t} \right)^2 + 2 \left(\frac{x_2}{r_2} \right)^2 \frac{\partial\psi}{\partial s} \frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{(x_2 - x_1)^2}{u^2} \left(\frac{\partial\psi}{\partial s} \right)^2 \\ & + 2 \frac{x_2 (x_2 - x_1)}{r_2 u} \frac{\partial\psi}{\partial s} \frac{\partial\psi}{\partial u} + 2 \frac{x_2 (x_2 - x_1)}{r_2 u} \frac{\partial\psi}{\partial t} \frac{\partial\psi}{\partial u} \\ & + \left(\frac{y_2}{r_2} \right)^2 \left(\frac{\partial\psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{y_2}{r_2} \right)^2 \left(\frac{\partial\psi}{\partial t} \right)^2 + 2 \left(\frac{y_2}{r_2} \right)^2 \frac{\partial\psi}{\partial s} \frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{(y_2 - y_1)^2}{u^2} \left(\frac{\partial\psi}{\partial s} \right)^2 \\ & + 2 \frac{y_2 (y_2 - y_1)}{r_2 u} \frac{\partial\psi}{\partial s} \frac{\partial\psi}{\partial u} + 2 \frac{y_2 (y_2 - y_1)}{r_2 u} \frac{\partial\psi}{\partial t} \frac{\partial\psi}{\partial u} \\ & + \left(\frac{z_2}{r_2} \right)^2 \left(\frac{\partial\psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{z_2}{r_2} \right)^2 \left(\frac{\partial\psi}{\partial t} \right)^2 + 2 \left(\frac{z_2}{r_2} \right)^2 \frac{\partial\psi}{\partial s} \frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{(z_2 - z_1)^2}{u^2} \left(\frac{\partial\psi}{\partial s} \right)^2 \\ & + 2 \frac{z_2 (z_2 - z_1)}{r_2 u} \frac{\partial\psi}{\partial s} \frac{\partial\psi}{\partial u} + 2 \frac{z_2 (z_2 - z_1)}{r_2 u} \frac{\partial\psi}{\partial t} \frac{\partial\psi}{\partial u} \end{aligned} \quad (7.42)$$

agrupando términos semejantes:

$$\begin{aligned} \nabla_2\psi \cdot \nabla_2\psi = & \left(\frac{\partial\psi}{\partial s} \right)^2 \left[\left(\frac{x_2}{r_2} \right)^2 + \left(\frac{y_2}{r_2} \right)^2 + \left(\frac{z_2}{r_2} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial\psi}{\partial t} \right)^2 \left[\left(\frac{x_2}{r_2} \right)^2 + \left(\frac{y_2}{r_2} \right)^2 + \left(\frac{z_2}{r_2} \right)^2 \right] \\ & + \left(\frac{\partial\psi}{\partial u} \right)^2 \left[\frac{(x_2 - x_1)^2}{u^2} + \frac{(y_2 - y_1)^2}{u^2} + \frac{(z_2 - z_1)^2}{u^2} \right] \\ & + 2 \frac{\partial\psi}{\partial s} \frac{\partial\psi}{\partial t} \left[\left(\frac{x_2}{r_2} \right)^2 + \left(\frac{y_2}{r_2} \right)^2 + \left(\frac{z_2}{r_2} \right)^2 \right] \\ & + 2 \frac{\partial\psi}{\partial s} \frac{\partial\psi}{\partial u} \left[\frac{x_2 (x_2 - x_1)}{r_2 u} + \frac{y_2 (y_2 - y_1)}{r_2 u} + \frac{z_2 (z_2 - z_1)}{r_2 u} \right] \\ & + 2 \frac{\partial\psi}{\partial t} \frac{\partial\psi}{\partial u} \left[\frac{x_2 (x_2 - x_1)}{r_2 u} + \frac{y_2 (y_2 - y_1)}{r_2 u} + \frac{z_2 (z_2 - z_1)}{r_2 u} \right] \end{aligned} \quad (7.43)$$

usando la expresión (7.29), (7.43) se reduce a:

$$\begin{aligned}
\nabla_2\psi \cdot \nabla_2\psi &= \left(\frac{\partial\psi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial u}\right)^2 + 2\frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial t} + 2\frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial u} \left[\frac{-\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 + r_2^2}{r_2u}\right] \\
&\quad + 2\frac{\partial\psi}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial u} \left[\frac{-\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 + r_2^2}{r_2u}\right] \\
&= \left(\frac{\partial\psi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial u}\right)^2 + 2\frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial t} + 2\left[\frac{\partial\psi}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial u} + \frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial u}\right] \left[\frac{-\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2}{r_2u} + \frac{r_2}{u}\right]
\end{aligned} \tag{7.44}$$

De modo similar al caso anterior ($\nabla_1\psi \cdot \nabla_1\psi$), podemos escribir:

$$\nabla_2\psi \cdot \nabla_2\psi = \left(\frac{\partial\psi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial u}\right)^2 + 2\frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial t} + 2\left[\frac{\partial\psi}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial u} + \frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial u}\right] \left[\frac{st + u^2}{u(s+t)}\right] \tag{7.45}$$

Así, el funcional de la energía se reescribe de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
\int \psi \hat{H} \psi d\tau &= \frac{1}{2} \int \left\{ \left(\frac{\partial\psi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial u}\right)^2 - 2\frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial t} + 2\left[\frac{\partial\psi}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial u} - \frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial u}\right] \left[\frac{st - u^2}{u(s-t)}\right] \right\} d\tau \\
&\quad + \frac{1}{2} \int \left\{ \left(\frac{\partial\psi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial u}\right)^2 + 2\frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial t} + 2\left[\frac{\partial\psi}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial u} + \frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial u}\right] \left[\frac{st + u^2}{u(s+t)}\right] \right\} d\tau \\
&\quad - \int \psi^2 \left\{ \frac{4sZ}{s^2 - t^2} + \frac{1}{u} \right\} d\tau \\
&= \int \left\{ \left(\frac{\partial\psi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial u}\right)^2 + \frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial u} \left[\frac{st + u^2}{u(s+t)} - \frac{st - u^2}{u(s-t)}\right] \right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial\psi}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial u} \left[\frac{st - u^2}{u(s-t)} + \frac{st + u^2}{u(s+t)}\right] - \frac{4sZ\psi^2}{s^2 - t^2} + \frac{\psi^2}{u} \right\} d\tau,
\end{aligned} \tag{7.46}$$

el cual se reduce a:

$$\begin{aligned}
\int \psi \hat{H} \psi d\tau &= \int \left\{ \left(\frac{\partial\psi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial u}\right)^2 + \frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial u} \left[\frac{2s(u^2 - t^2)}{u(s^2 - t^2)}\right] \right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial\psi}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial u} \left[\frac{2t(s^2 - u^2)}{u(s^2 - t^2)}\right] - \frac{4sZ\psi^2}{s^2 - t^2} + \frac{\psi^2}{u} \right\} d\tau.
\end{aligned} \tag{7.47}$$

7.3. Elemento de volumen en coordenadas de Hylleraas

El elemento de volumen lo podemos escribir teniendo en consideración un plano formado por el núcleo y los dos electrones, lo que se traduce en el siguiente elemento de volumen,

$$d\tau = 8\pi^2 r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \sin \theta_{12} d\theta_{12} \tag{7.48}$$

El factor $8\pi^2$ viene de la orientación de él triángulo definido por r_1 , r_2 y θ_{12} , la integración va como sigue:

$$\int_{\varphi_1=0}^{\varphi_1=2\pi} \int_{\varphi_2=0}^{\varphi_2=2\pi} \int_{\theta_1=0}^{\theta_1=2\pi} \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 d\varphi_2 = (2\pi)(2\pi) \left[-\cos \theta_1 \right]_0^\pi = 8\pi^2 \quad (7.49)$$

luego sabemos que,

$$\begin{aligned} r_{12}^2 &= r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_{12} \\ 2r_{12} dr_{12} &= 2r_1 r_2 \sin \theta_{12} d\theta_{12} \\ u du &= r_1 r_2 \sin \theta_{12} d\theta_{12} \end{aligned} \quad (7.50)$$

entonces: $d\tau = 8\pi^2 r_1 r_2 u dr_1 dr_2 du$, ahora reescribamos r_1 y r_2 en términos de s y t ,

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{s-t}{2} \\ r_2 &= \frac{s+t}{2} \\ \rightarrow r_1 r_2 &= \frac{s^2 - t^2}{4} \end{aligned} \quad (7.51)$$

Para el Jacobiano se tiene lo siguiente:

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial r_1}{\partial s} & \frac{\partial r_1}{\partial t} \\ \frac{\partial r_2}{\partial s} & \frac{\partial r_2}{\partial t} \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \quad (7.52)$$

así,

$$dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} ds du dt \quad (7.53)$$

Por lo cual, el elemento de volumen se escribe como:

$$\begin{aligned} d\tau &= 8\pi^2 \left(\frac{s^2 - t^2}{4} \right) \frac{u}{2} ds du dt \\ &= \pi^2 (s^2 - t^2) u ds du dt. \end{aligned} \quad (7.54)$$



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00058

Matrícula: 2171803162

Algunas Aplicaciones de la Teoría de la información Cuántica a Sistemas Confinados de Uno y Dos Electrones.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 27 del mes de febrero del año 2024 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. ANTONIO FLORES RIVEROS
- DR. ELEUTERIO CASTAÑO TOSTADO
- DR. HUMBERTO LAGUNA GALINDO
- DR. JULIO MANUEL HERNANDEZ PEREZ
- DR. NORBERTO AQUINO AQUINO




CARLOS ALBERTO RUIZ ESTAÑON
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)
DE: CARLOS ALBERTO RUIZ ESTAÑON

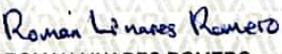
y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALVA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. ANTONIO FLORES RIVEROS

VOCAL

DR. ELEUTERIO CASTAÑO TOSTADO

VOCAL

DR. HUMBERTO LAGUNA GALINDO

VOCAL

DR. JULIO MANUEL HERNANDEZ PEREZ

SECRETARIO

DR. NORBERTO AQUINO AQUINO