

Anàlisi de la correlació electrònica mitjançant funcions intraculars *Electronic correlation analysis using intracule functions*

Markel Ylla,^{1,2} Eloy Ramos-Cordoba³ i Eduard Matito^{2,4}

¹ Universitat del País Basc. Departament de Polimers i Materials Avançats: Física, Química i Tecnologia

² Donostia International Physics Center (DIPC)

³ Institut de Química Avançada de Catalunya (IQAC-CSIC). Departament de Química Biològica. Grup de Química Teòrica i Computacional

⁴ Ikerbasque, la Fundació Basca per a la Ciència

Resum: Aquest treball explora la correlació electrònica, un concepte fonamental en l'anàlisi de les aproximacions que s'empren en mecànica quàntica per fer simulacions de processos químics. La correlació electrònica afecta tots els observables físics, i entendre aquest concepte és cabdal per poder realitzar simulacions cada cop més realistes. Per tal d'estudiar la correlació electrònica presentem la densitat de parells, que conté informació explícita sobre la interacció entre dues partícules. La densitat de parells, però, té la complicació d'estar definida en un espai de vuit dimensions i la seva anàlisi directa esdevé molt feixuga tant de calcular com d'interpretar. Per aquesta raó, introduïm el concepte *forat de McWeeny*, que fixa la posició d'un electró, i el concepte *funció intracul*, que porta a la definició del forat de Coulson. Ambdós mètodes redueixen la dimensionalitat del problema i ofereixen un dibuix intuïtiu de la correlació electrònica, que analitzem en sistemes model. No obstant això, l'estudi s'acaba centrant en la descomposició del forat de Coulomb, que té l'avantatge de reduir a una les dimensions que cal estudiar i ofereix una relació directa amb un component de l'energia del sistema. Finalment, presentem un sistema model de la molècula d'hidrogen que el lector pot analitzar d'una manera exacta. Aquest marc conceptual permet aprofundir en la comprensió de la correlació electrònica i contribuir al desenvolupament de mètodes d'estructura electrònica que possibilitin fer simulacions més acurades.

Paraules clau: Correlació electrònica, funcions intraculars, densitat de parells, química teòrica.

Abstract: This study explores electronic correlation, a fundamental concept for analyzing the approximations used in quantum mechanics to simulate chemical processes. Electronic correlation affects all physical observables, and understanding this concept is key to enabling increasingly realistic simulations. To study electronic correlation, we present the pair density, which contains explicit information about the interaction between two particles. However, the pair density is defined in an eight-dimensional space, and its direct analysis is computationally demanding and difficult to interpret. For this reason, we introduce the concept of the McWeeny hole, which fixes the position of one electron, and the concept of the intracule function, which leads to the definition of the Coulson hole. Both methods reduce the dimensionality of the problem and offer an intuitive picture of electronic correlation, which we analyze in model systems. However, we ultimately focus the study on the decomposition of the Coulomb hole, which has the advantage of reducing the analysis to a single dimension and offers a direct connection to a component of the system's energy. Lastly, we present a model system based on the hydrogen molecule that the reader can analyze exactly. This conceptual framework allows for a deeper understanding of electronic correlation and contributes to the development of electronic structure methods that enable more accurate simulations.

Keywords: Electronic correlation, intracule functions, pair density, theoretical chemistry.

Introducció

La química és una ciència purament empírica o fenomenològica, basada en l'observació i en la formulació de lleis que descriuen el comportament de la matèria. Tanmateix, les propietats i la reactivitat dels àtoms i de les molècules tenen l'origen en el comportament de les partícules que els formen, principalment, els electrons. Aquest com-

portament es pot descriure en essència mitjançant la mecànica quàntica. En particular, la resolució de l'equació de Schrödinger electrònica independent del temps permet determinar l'estat quàntic dels electrons i proporciona una base teòrica per entendre com es distribueix la densitat electrònica, com es formen els enllaços i com interaccionen les molècules entre si. Aquesta equació es pot expressar de la manera següent:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

on $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}$ és el hamiltonià electrònic; $\hat{T}$, l'operador d'energia cinètica dels electrons; $\hat{V}_{en}$, el potencial electró-nucli, i $\hat{V}_{ee}$, el potencial de repulsió entre electrons. Ψ és la funció

d'ona electrònica, i juntament amb E , l'energia del sistema, són la solució d'aquesta equació. Ψ conté tota la informació sobre els electrons del sistema. Aplicar el hamiltonià $\hat{H}$ sobre la funció d'ona ens proporciona l'energia total de l'estat del sistema electrònic que representa Ψ . Podem obtenir altres propietats, com, per exemple, el moment dipolar, aplicant l'operador que correspongui a l'observable que es vol mesurar.

Ara bé, aquesta equació només es pot resoldre exactament per a sistemes amb un nucli i un sol electró, com l'àtom d'hidrogen. Per a sistemes amb més d'un electró, la presència del terme $\hat{V}_{ee}$, que defineix el potencial de repulsió electró-electró, fa que l'equació esdevingui impossible de resoldre analíticament. És en aquest punt que la química teòrica recorre a mètodes aproximats per estimar la funció d'ona i l'energia del sistema. Algunes d'aquestes aproximacions, com el mètode de Hartree-Fock (HF) [1, 2] i els seus derivats (coneguts com a *mètodes post-Hartree-Fock*) o la teoria del funcional de la densitat (DFT, de l'anglès *density functional theory*) [3], han esdevingut fonamentals per fer càlculs pràctics sobre molècules i materials.

El mètode de HF és una de les aproximacions més bàsiques utilitzades en química quàntica. En aquest marc, la funció d'ona del sistema s'aproxima com un sol determinant de Slater, que és una combinació antisimètrica d'orbitals mono-electrònics ocupats per cadascun dels N electrons de la molècula. En concret, la solució de HF és aquella on s'ocupen els N espín-orbitals de més baixa energia. Aquesta forma assegura que es compleixi el principi d'exclusió de Pauli i que els electrons siguin indistingibles, però assumeix que els electrons es mouen en un camp mitjà efectiu generat pels altres electrons.

Aquesta descripció implica una limitació important: la repulsió electró-electró es tracta d'una manera incompleta. En particular, els electrons d'espín oposat no presenten correlació en aquesta aproximació —com veurem més endavant— i la correlació entre els electrons del mateix espín, encara que considera el principi d'exclusió de Pauli, tampoc no està completament descrita. Per tal d'obtenir aquests efectes de correlació i apropar-nos a una funció d'ona més exacta, es poden considerar combinacions lineals de múltiples determinants de Slater. Cada determinant representa una configuració electrònica alternativa —és a dir, una distribució concreta dels electrons en els M espín-orbitals disponibles, que venen determinats per la dimensió de la base que emprem per fer el càlcul.

Una funció d'ona correlacionada es pot expressar com:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = c_0 \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} + c_1 D_1 + c_2 D_2 + \dots \quad (2)$$

on ϕ_n són els orbitals moleculars (o espín-orbitals) que defineixen la posició i l'espín de cada electró, D_0 es dona explícitament i correspon al determinant HF que utilitza els orbitals $\phi_1 \dots \phi_N$, D_i són altres determinants construïts a partir d'orbitals moleculars excitats i $(1,2,\dots,M)$ són les coordenades electròniques que representen cada electró en una posició $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ i un espín $\omega \in (\alpha, \beta)$ donats. Cada determinant és multiplicat per un factor que indica la importància de cada configuració electrònica a la funció d'ona total, i la suma del quadrat de tots els coeficients sempre ha de ser igual a la unitat, $\sum_i c_i^2 = 1$, per garantir la normalització de la funció d'ona. Si afegim totes les configuracions possibles, és a dir, si considerem totes les opcions de distribuir els N electrons en els M espín-orbitals disponibles, tindrem la funció d'ona exacta mitjançant una base de M espín-orbitals, també anomenada *funció d'ona FCI* (de l'anglès *full configuration interactions*). Quan el factor $c_0 = 1$, tots els altres coeficients són zero i, per tant, la funció d'ona és descrita per un sol determinant. El determinant aïllat que minimitza l'energia electrònica és la funció d'ona de HF.

La correlació electrònica engloba tots els efectes que l'aproximació de HF no és capaç de descriure. Més específicament, Löwdin va definir l'energia de correlació com la diferència entre l'energia obtinguda amb una funció d'ona exacta i una funció d'ona de HF [4]:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}} \quad (3)$$

Aquesta diferència d'energia reflecteix l'efecte de les interaccions electró-electró que no són captades pel camp mitjà del mètode de HF. Analitzar la correlació electrònica i entendre com afecta l'addició de determinants de Slater a la funció d'ona no és una tasca senzilla. Les funcions d'ona són objectes altament complexos: per cada electró hi ha tres coordenades espacials i una d'espín, de manera que per a un sistema amb N electrons, com el formaldehid (amb quinze electrons), la funció d'ona viu en un espai de seixanta dimensions. Aquesta complexitat fa que comprendre i visualitzar la funció d'ona sigui una tasca altament complexa.

Segons la interpretació de Born [5], el quadrat de la funció d'ona representa la densitat de probabilitat conjunta de trobar els electrons a unes coordenades determinades. Si integrem les coordenades de $N - 1$ electrons, obtenim una funció de tan sols una coordenada electrònica (és a dir, tres d'espai i una d'espín), coneguda com a *densitat electrònica*, que s'expressa d'aquesta manera:

$$\rho(1) = N \int d2 \dots \int dN \Psi^*(1,2,\dots,N) \Psi(1,2,\dots,N). \quad (4)$$

El factor N normalitza adequadament la funció i $\rho(1)$ és proporcional a la densitat de probabilitat d'electrons a la coordenada electrònica 1. Aquesta funció permet visualitzar com es distribueix la càrrega electrònica en una molècula i calcular propietats importants —com el nombre total d'electrons i la densitat d'espín— o propietats derivades —com el moment dipolar. Així, podem fer una certa connexió entre la funció d'ona i conceptes químics tradicionals [6]. Més enllà del seu interès teòric, la densitat electrònica és un observable físic i, per tant, es pot mesurar experimentalment, per exemple, mitjançant tècniques de difracció de raigs X. Això estableix un vincle directe entre la descripció quàntica i els resultats experimentals. Atès que la densitat es defineix en l'espai real, es pot representar mitjançant isosuperfícies. Per exemple, a la figura 1, representem la densitat de la molècula H_2 :

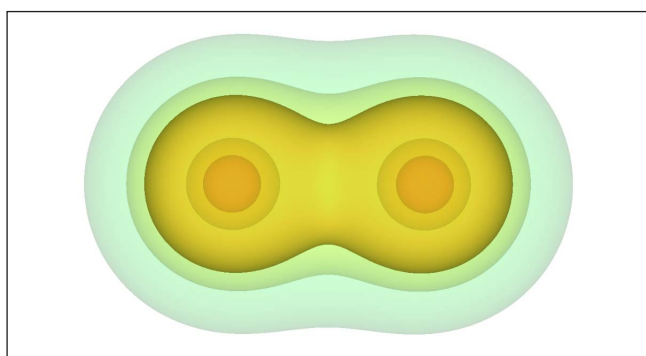


FIGURA 1. Representació mitjançant isosuperfícies de la densitat de la molècula H_2 , amb valors de 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 i 0,1 bohr. El color verd clar correspon a les regions de densitat baixa i el color taronja indica valors alts. Elaboració pròpia.

Podem veure que la càrrega electrònica se centra als nuclis i que també hi ha càrrega al llarg de l'enllaç H–H.

Tanmateix, la densitat electrònica és una quantitat obtinguda a partir de la funció d'ona total que integra les coordenades de tots els electrons excepte un. Aquest procés redueix la informació disponible i elimina qualsevol detall explícit sobre la

manera com es correlacionen les posicions dels electrons entre si. En conseqüència, és difícil obtenir informació directa sobre la correlació de parells d'electrons. Tot i això, alguns autors, com Cremer, han suggerit que certes característiques de la densitat electrònica poden estar associades amb la correlació electrònica [7], si bé la informació que se'n pot treure és relativament limitada.

Per accedir a una descripció més explícita de la interacció entre electrons, hem de considerar funcions que depenen de més d'una coordenada electrònica, com la densitat de parells. Aquesta funció deixa explícites dues coordenades electròniques abans d'integrar les $N - 2$ restants:

$$\rho_2(1,2) = \frac{N(N-1)}{2} \int d3 \dots \int dN \Psi^*(1,2,\dots,N) \Psi(1,2,\dots,N). \quad (5)$$

Aquesta expressió és proporcional a la densitat de probabilitat de trobar un electró a la coordenada 1 i un altre a la coordenada 2 simultàniament. El factor $\frac{N(N-1)}{2}$ correspon al nombre total de parells d'electrons possibles del sistema. Si la funció d'ona és de tipus Hartree-Fock, construïda a partir d'un sol determinant de Slater, la densitat de parells es pot escriure en termes de la densitat de primer ordre com:

$$\rho_2^{\text{HF}}(1,2) = \rho^{\text{HF}}(1) \rho^{\text{HF}}(2) - |\rho_1^{\text{HF}}(1;2)|^2, \quad (6)$$

on $\rho_1^{\text{HF}}(1;2)$ és la matriu de densitat reduïda de primer ordre de la funció d'ona de HF. La matriu reduïda de primer ordre (1-rDM, de l'anglès *first order reduced density matrix*) de qualsevol funció d'ona és definida de la manera següent:

$$\rho_1(1;1') = N \int d2 \dots \int dN \Psi^*(1',2,\dots,N) \Psi(1,2,\dots,N), \quad (7)$$

on hem fet servir coordenades diferents per a l'electró 1 de cada funció d'ona. Aquesta matriu reduïda de primer ordre és una funció d'un electró, tot i dependre de dues coordenades. Si igulem la coordenada 1 i la 1', obtindrem la densitat (equació 4).

L'equació 6 mostra dues contribucions: el producte de densitats, que correspon als electrons estadísticament independents, i la 1-rDM al quadrat, que exclou que dos electrons amb el mateix espín es trobin en la mateixa posició (pel principi d'exclusió de Pauli). Aquesta correlació entre electrons del mateix espín s'anomena *correlació de Fermi* o *exchange*.

La funció d'ona de HF representa prou bé la interacció entre electrons del mateix espín, però no captura la correlació electrònica associada a la repulsió de Coulomb, que és l'única que apareix entre electrons d'espín oposat i que també tenim entre electrons del mateix espín. Aquest fet es pot posar de manifest si separem la densitat de parells de HF mitjançant contribucions d'espín. Per exemple, per al mateix espín, obtenim

$$\rho_2^{\text{HF},\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{\text{HF},\alpha}(\mathbf{r}_1) \rho^{\text{HF},\alpha}(\mathbf{r}_2) - |\rho_1^{\text{HF},\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)|^2 \quad (8)$$

per als electrons amb espín α (i, anàlogament, per als electrons amb espín β), i

$$\rho_2^{\text{HF},\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{\text{HF},\alpha}(\mathbf{r}_1) \rho^{\text{HF},\beta}(\mathbf{r}_2) \quad (9)$$

per als electrons amb espín contrari. Aquí, la probabilitat de trobar un parell d'electrons ve donada pel producte de densitats de cada electró per separat. Precisament, això representa la principal limitació de Hartree-Fock: els electrons d'espín contrari no presenten cap tipus de correlació i, per tant, la posició de l'un no afecta l'altre.

A partir de l'equació 6, podem construir la densitat de parells aproximada basada en un sol determinant (SD, de l'anglès *single determinant*):

$$\rho_2^{\text{SD}}(1,2) = \rho(1)\rho(2) - |\rho_1(1;2)|^2, \quad (10)$$

on, en aquest cas, la densitat i la matriu de densitat reduïda de primer ordre no venen d'una funció d'ona de HF, sinó d'una funció d'ona correlacionada. D'aquesta manera introduïm part de la correlació electrònica no inclosa en l'equació 6. Amb aquesta nova definició, la densitat de parells totalment correlacionada, o exacta, es pot expressar de la manera següent:

$$\rho_2(1,2) = \rho_2^{\text{SD}}(1,2) + \rho_2^{\text{ci}}(1,2), \quad (11)$$

on $\rho_2^{\text{ci}}(1,2)$ és el cumulants, que encapsula els efectes de correlació electrònica que no es poden expressar ni com a productes de densitats ni com a correccions d'un sol determinant.

Per tal d'analitzar la correlació electrònica d'una forma més intuïtiva, sovint es defineix la funció de correlació de parells, que mesura com es modifica la densitat de parells quan afegim correlació a la funció d'ona de HF. Es defineix com la diferència entre la densitat de parells exacta i la de HF:

$$\rho_2^{\text{c}}(1,2) = \rho_2(1,2) - \rho_2^{\text{HF}}(1,2). \quad (12)$$

Aquesta funció pot mostrar regions de valor negatiu —zones on disminueix la probabilitat de trobar els electrons a 1 i 2, respectivament— o de valor positiu —zones on la correlació augmenta aquesta probabilitat. Així, es pot veure com la funció de correlació reflecteix l'efecte de repulsió electrònica que HF ignora parcialment.

Considerant les equacions 11 i 12, podem escriure la funció de correlació de parells com:

$$\rho_2^{\text{c}}(1,2) = \underbrace{\rho_2^{\text{SD}}(1,2) - \rho_2^{\text{HF}}(1,2)}_{\rho_2^{\text{ci}}(1,2)} + \rho_2^{\text{ci}}(1,2). \quad (13)$$

D'aquesta manera es veuen els dos components de la correlació electrònica; per un costat, la que afegim amb una descripció exacta de la 1-rDM, i, per l'altre, amb el cumulants, que té en compte la resta de la correlació.

Per visualitzar la diferència entre una densitat de parells correlacionada i la densitat de parells de HF, a la figura 2 es mostren els valors de les densitats de parells de HF i FCI a l'eix de l'enllaç de la molècula H_2 , quan fixem el primer electró a l'àtom H i movem el segon electró a l'eix de l'enllaç.

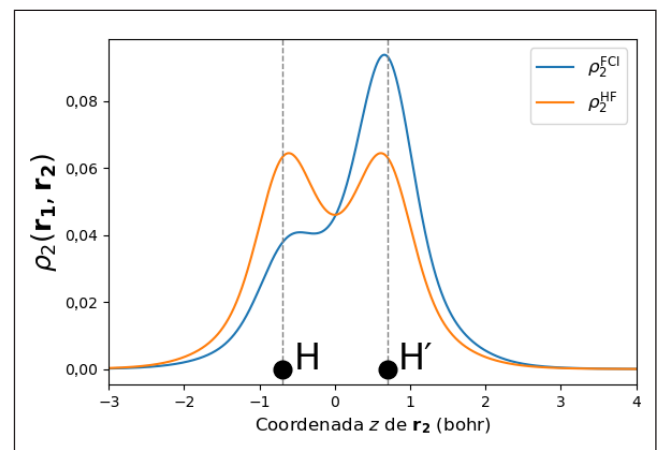


FIGURA 2. Densitats de parells de HF i FCI per a la molècula d'hidrogen en l'estat fonamental a la distància d'equilibri, utilitzant la base STO-3G. La coordenada electrònica 1 es manté fixa sobre l'àtom H, mentre que la coordenada 2 es desplaça al llarg de l'eix de l'enllaç, des de -3 bohr a 4 bohr (travessant els àtoms H i H'). Elaboració pròpia.

Com que en el H_2 només hi ha dos electrons amb espín contrari, la densitat de parells de HF no els correlaciona. Per això es veu com la corba taronja distribueix simètricament la pro-

babilitat del segon electró (sense que afecti la posició de l'electró de referència). En canvi, la funció exacta mostra una deslocalització asimètrica: el segon electró evita la regió del primer nucli on hi ha l'electró de referència i prefereix estar en la zona de H' —un clar efecte de com la correlació electrònica corregeix el dibuix donat per la funció d'ona de HF.

Forats de correlació de McWeeny

La idea de com un electró de referència afecta la posició de l'altre electró es pot expressar intuïtivament amb una sola funció, utilitzant els forats de correlació de McWeeny [8]:

$$h_{xc}(1;2) = \frac{\rho_2(1,2)}{\rho(1)} - \rho(2), \quad (14)$$

on es fixa un electró a la coordenada 1. El terme $\rho_2(1,2)/\rho(1)$ correspon a la densitat condicional, és a dir, la probabilitat de trobar un segon electró a la posició 2, atès que ja n'hi ha un a la posició 1. En restar-hi la densitat independent $\rho(2)$, s'obté la desviació respecte al comportament no correlacionat.

Aquesta funció, coneguda com a *forat de bescanvi-correlació*, mesura com la presència d'un electró redistribueix la densitat dels altres al seu voltant, a causa tant del principi de Pauli com de la repulsió electroestàtica.

La funció $h_{xc}(1;2)$ sovint pren valors negatius o nuls: la presència d'un electró redueix la probabilitat de trobar-ne un altre a prop. Quan $h_{xc}(1;2) = 0$, això indica que la presència de l'electró de referència no modifica la distribució dels altres electrons i, per tant, no hi ha correlació entre els parells per a aquesta configuració espacial.

Per descompondre aquest forat, considerem la forma general de la densitat de parells (equació 11) i la definició de la densitat de parells SD (equació 10):

$$\rho_2(1,2) = \rho(1)\rho(2) - |\rho_1(1;2)|^2 + \rho_2^{ci}(1,2), \quad (15)$$

i, substituint l'expressió en el forat (equació 14), obtenim:

$$h_{xc}(1;2) = \left(\frac{\rho(1)\rho(2)}{\rho(1)} - \frac{|\rho_1(1;2)|^2}{\rho(1)} + \frac{\rho_2^{ci}(1,2)}{\rho(1)} \right) - \rho(2). \quad (16)$$

El primer terme, amb el producte de densitats, correspon als parells d'electrons no correlacionats, de manera que s'anulla

quan li restem $\rho(2)$. Els altres dos es poden identificar com les contribucions de bescanvi i de correlació:

$$h_{xc}(1;2) = - \underbrace{\frac{|\rho_1(1;2)|^2}{\rho(1)}}_{h_x(1;2)} + \underbrace{\frac{\rho_2^{ci}(1,2)}{\rho(1)}}_{h_c(1;2)}. \quad (17)$$

Així, el forat de bescanvi $h_x(1;2)$ s'origina per l'antisimetria de la funció d'ona i afecta només els electrons amb el mateix espín, mentre que el forat de correlació $h_c(1;2)$ afecta també els d'espín oposat.

En el cas de la molècula d'hidrogen, amb dos electrons d'espín oposats, per a HF no existeix forat de bescanvi (no hi ha dos electrons del mateix espín) i el cumulant és zero (ja que hi ha un sol determinant). Per tant,

$$h_{xc}^{HF}(1;2) = h_c^{HF}(1;2) = 0, \quad (18)$$

la qual cosa indica que HF considera que la posició de l'electró 1 no afecta la posició de l'electró 2.

En canvi, en una descripció correlacionada, com la que obtindriem amb una funció d'ona FCI, la densitat de parells conté una contribució del cumulant, $\rho_2^{ci}(1,2) \neq 0$. Per tant, el forat de correlació és diferent de zero. En aquest cas, el forat de bescanvi-correlació només té el component de correlació. A la figura 3 es mostra aquest forat per al H_2 en la geometria d'equilibri:

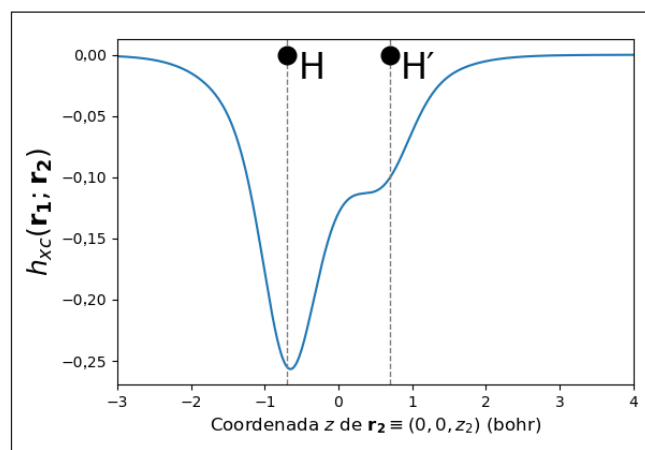


FIGURA 3. Forat de McWeeny per a la molècula d'hidrogen en l'estat fonamental a la distància d'equilibri obtingut mitjançant el mètode FCI, utilitzant la base STO-3G. La coordenada electrònica 1 es manté fixa sobre l'àtom H, mentre que la coordenada 2 es desplaça al llarg de l'eix de l'enllaç, des de -3 bohr a 4 bohr (passant pels àtoms H i H'). Elaboració pròpia.

La interpretació d'aquest forat és clara: el valor mínim al voltant de l'àtom H ens indica que la probabilitat de trobar el segon electró en aquesta posició és molt baixa mentre el primer electró és allà. A mesura que ens allunyem de l'electró de referència, la probabilitat de trobar el segon electró augmenta. Quan ens allunyem a distàncies grans respecte al primer electró, aquest ja no afecta el segon electró i el valor del forat és zero.

Així doncs, les figures 2 i 3 estan directament relacionades. La funció de McWeeny s'associa a la diferència entre la corba FCI i la HF representades a la figura 2, normalitzada respecte a la densitat $\rho(1)$; és a dir, per a sistemes com el H_2 que no presenten bescanvi,

$$h_c(1;2) = \frac{\rho_2^{\text{FCI}}(1,2)}{\rho(1)} - \rho(2), \quad (19)$$

on a la figura 2 la corba taronja està relacionada amb el terme $\rho(2)$ i la blava, amb el terme $\rho_2^{\text{FCI}}(1,2)/\rho(1)$. Això permet una interpretació clara del forat com la diferència entre una descripció que incorpora la correlació electrònica i una que no fa.

Forats de correlació de Coulson i funcions intraculars

Tot i la utilitat conceptual del forat de correlació de McWeeny, cal tenir en compte que aquest parteix de la premissa que un electró es troba en una posició fixa. Això presenta una limitació important, ja que tenim moltes opcions per escollir la posició d'aquest electró de referència i, per cada una, la forma del forat serà diferent. A més, aquest enfocament no està directament connectat amb propietats globals del sistema, com ara l'energia de repulsió electró-electró V_{ee} , que és un dels components de l'energia més afectats per la correlació electrònica. Aquesta energia es pot expressar en termes de la densitat de parells com:

$$V_{ee} = \iint \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (20)$$

la qual cosa posa de manifest que la repulsió electró-electró depèn només de la separació entre electrons.

Aquest fet motiva la introducció de la funció intraculcar, una eina que permet estudiar la distribució dels parells d'electrons en funció de la seva separació, independentment de quina sigui la posició absoluta o l'orientació. El concepte *funció intraculcar* va ser introduït per Coulson i Neilson [9] i, més endavant, formalitzat per Coleman [10], que va destacar-ne la rellevància per descriure la funció d'ona i la correlació electrònica mitjançant una projecció més manejable de la densitat de parells. Des d'aleshores, ha estat aplicada i refinada per diversos autors —com Smith, Cioslowski, Boyd, Ugalde i col·laboradors [11–21]—, especialment, per comparar densitats de parells correlacionades amb referències de HF. La idea bàsica és reduir la densitat de parells, $p_2(1,2) \equiv p_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2)$, que depèn de vuit variables (tres coordenades espacials i una d'espín per electró), a una funció de la distància entre electrons.

Aquest procés s'inicia definint la funció intraculcar vectorial:

$$I(\mathbf{s}) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\omega_1 d\omega_2 \delta(\mathbf{r}_{12} - \mathbf{s}) \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2), \quad (21)$$

on $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ és el vector de separació entre dos electrons. Aquesta funció compatibilitza els parells d'electrons que es troben separats pel vector $\mathbf{s}$, independentment de la seva ubicació a l'espai molecular.

Per exemple, al dímer d'heli (figura 4), la intraculcar vectorial presenta tres màxims (figura 5). El central correspon als parells d'electrons dins d'un mateix àtom —per tant, als dos parells d'electrons: $\text{He}_\alpha - \text{He}_\beta$ i $\text{He}'_\alpha - \text{He}'_\beta$. Els dos màxims simètrics als extrems s'associen als parells que es formen entre electrons de diferents àtoms; en aquest cas, quatre: $\text{He}_\alpha - \text{He}'_\alpha$, $\text{He}_\alpha - \text{He}'_\beta$, $\text{He}_\beta - \text{He}'_\alpha$ i $\text{He}_\beta - \text{He}'_\beta$. La simetria $I(\mathbf{s}) = I(-\mathbf{s})$ garanteix la igualtat d'aquests màxims.

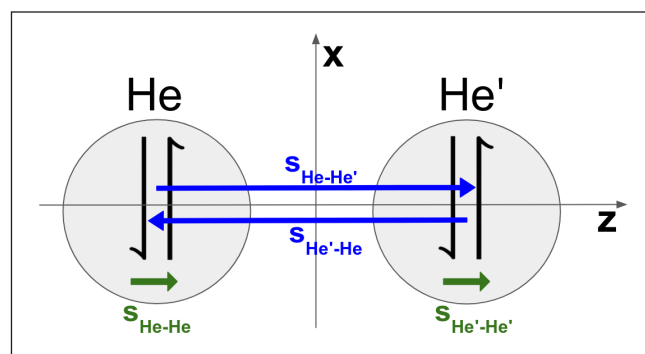


FIGURA 4. Representació esquemàtica del dímer d'heli en l'espai real, amb els parells d'electrons possibles: en verd, els intraatòmics, i en blau, els interatòmics. Elaboració pròpia.

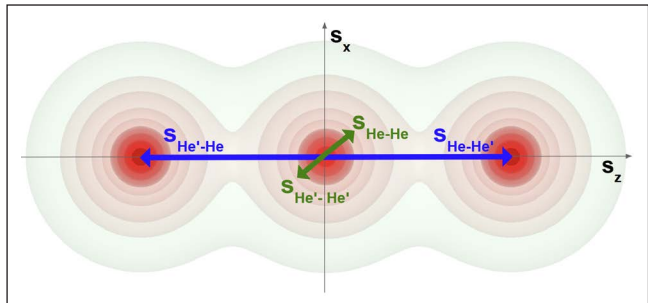


FIGURA 5. Funció intracuclear vectorial per al dímer He_2 . Els màxims (amb color vermell fosc) indiquen les separacions més probables entre parells d'electrons, mentre que el verd clar reflecteix una densitat de parells baixa. Elaboració pròpia.

Tot i la seva riquesa informativa, la intracuclear vectorial és difícil d'interpretar en sistemes grans. Per això, se sol reduir a la funció intracuclear radial, que només depèn de la magnitud $s = |\mathbf{s}|$. Aquesta funció es defineix integrant totes les orientacions angulars:

$$I(s) = s^2 \int I(\mathbf{s}) d\Omega = s^2 \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi I(\mathbf{s}), \quad (22)$$

on $\mathbf{s} \equiv (s, \theta, \phi)$ es representa en coordenades esfèriques.

La funció intracuclear radial, $I(s)$, mostra la densitat de parells d'electrons a una separació s , independentment de l'orientació. Aquesta funció és especialment rellevant perquè permet expressar l'energia de repulsió electró-electró com:

$$V_{ee} = \int_0^\infty ds \frac{I(s)}{s}, \quad (23)$$

fet que destaca la relació directa entre $I(s)$ i les propietats energètiques globals.

S'han proposat mètodes eficients per al càlcul directe de la funció intracuclear, com el de Cioslowski i Liu [22], o l'esquema PRISM, desenvolupat per Peter Gill [23]. En aquest treball s'ha fet servir l'algoritme de Cioslowski i Liu per dur a terme la figura 6, on es representa la intracuclear per al dímer d'heli. El primer pic de la intracuclear a distàncies curtes correspon als parells intraatòmics, i el segon, a distàncies més llargues, reflecteix els parells interatòmics (vegeu la figura 6). El segon pic és més alt perquè correspon als quatre parells d'electrons que es formen entre els àtoms. Si integrem tota la intracuclear, tindrem el nombre total de parells d'electrons del sistema; en aquest cas, 6. A la figura hem representat la intracuclear que prové de la densitat de parells de HF (ρ_2^{HF}) i la intracuclear de la

densitat de parells exacta o FCI (ρ_2^{FCI}). Aquesta representació permet comparar de forma visual com ρ_2^{HF} i ρ_2^{FCI} distribueixen els parells d'electrons, si bé les diferències són tan petites que costa de veure-les.

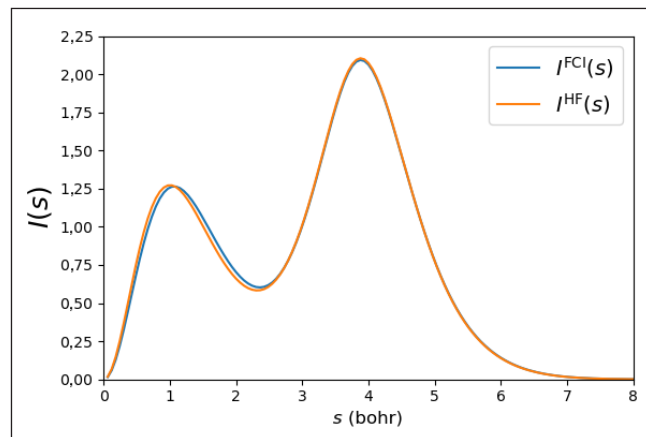


FIGURA 6. Funció intracuclear radial per al dímer He_2 representada en l'espai interelectrònic, obtinguda a partir de la densitat de parells exacta i de la de HF. Elaboració pròpia.

A partir d'aquesta funció, s'han desenvolupat propostes com la teoria funcional intracuclear (IFT, de l'anglès *intracule functional theory*), de Peter Gill [24, 25], que planteja construir mètodes d'estructura electrònica a partir de $I(s)$, anàlegs a la DFT, però centrats a reconstruir l'energia com un funcional de la intracuclear de la densitat de parells. Malgrat el seu interès conceptual, la IFT té limitacions pràctiques, principalment, pel que fa a la inversió del funcional i a la seva universalitat.

Partint de les intracuclears de les diferents densitats de parells, podem definir el forat de correlació de Coulson, una eina per analitzar l'efecte de la correlació electrònica en la distribució dels parells d'electrons. Aquest forat s'obté com la diferència entre la funció intracuclear radial exacta i la corresponent a HF:

$$h_c(s) = I^{\text{exacta}}(s) - I^{\text{HF}}(s). \quad (24)$$

A diferència de la figura 6, aquest forat mostra clarament com la correlació redistribueix la densitat de parells: redueix la probabilitat de trobar electrons a distàncies curtes (on HF tendeix a sobreestimar la coincidència d'electrons) i la compensa lleugerament a distàncies intermèdies. Per al dímer de He_2 , obtenim la figura 7:

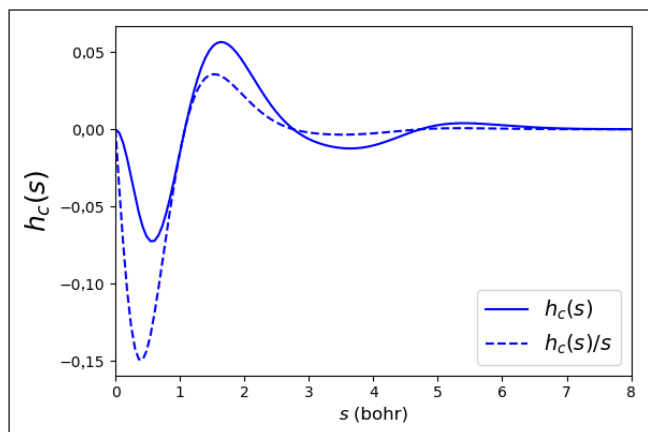


FIGURA 7. Forat de correlació de Coulson per al dímer He_2 (línia contínua) i forat ponderat amb $1/s$ (línia discontinua). Elaboració pròpia.

Aquesta representació, unidimensional i intuïtiva, encapsula l'efecte complex de la correlació electrònica. A més, té una importància energètica directa: si s'integra el forat ponderat amb $1/s$ (vegeu la línia discontinua de la figura 7), s'obté l'energia de correlació electrònica:

$$E_c = \int_0^\infty \frac{h_c(s)}{s} ds. \quad (25)$$

Aquesta integral reforça el paper fonamental de les distàncies interelectròniques curtes en la contribució a l'energia de correlació. Com es veu a la figura 7, les corbes ponderades posen en relleu que les regions properes a $s = 0$ predominen en la contribució energètica. Tot i que la integral de $h_c(s)$ és nul·la (ja que el forat només redistribueix la densitat de parells, sense crear ni eliminar parells), la integral de $h_c(s)/s$ és negativa. Això reflecteix un resultat fonamental: la correlació electrònica disminueix l'energia total del sistema, ja que evita la coincidència d'electrons a distàncies curtes, on la repulsió és màxima.

En contrast amb l'enfocament de McWeeny, el forat de Coulson no requereix fixar cap electró i proporciona una descripció més global, energèticament significativa i físicament intuïtiva de la correlació electrònica.

Separació del forat de Coulson

En els darrers anys, el nostre grup ha aprofundit en l'anàlisi de la funció intracul·lar com una eina per caracteritzar la correlació electrònica en les seves diverses formes. Basant-nos en l'equació 13, on separem la densitat de parells de correlació

en els components $\rho_2^{c_i}(1,2)$ i $\rho_2^{c_{ii}}(1,2)$, hem estudiat les seves intracul·lars, analitzant-ne les contribucions al forat de Coulson. Hem aplicat aquesta anàlisi a diferents sistemes —com l'àtom d'heli, de liti i de beril·li— i també a molècules diatòmiques —com l'hidrogen i el dímer d'heli— a distàncies interatòmiques diferents [26–29], cosa que ens ha permès estudiar règims de correlació diversos. D'aquesta manera hem pogut separar la correlació electrònica segons la distància interelectrònica i analitzar la contribució de la correlació dinàmica i la no dinàmica a cada una de les separacions.

Segons el que hem pogut observar, $\rho_2^{c_i}(1,2)$ —que, per simplificar la notació, a partir d'ara anomenarem c_i — representa principalment la correlació no dinàmica a distàncies interelectròniques llargues, fet que reflecteix diferències entre la densitat exacta i la HF, típicament importants en sistemes amb múltiples configuracions electròniques significatives, també coneguts com a *sistemes multireferencials*. Aquests casos apareixen quan tenim orbitals degenerats o molt propers en energia, com, per exemple, en molècules dissociades i radicals. En aquests casos, hi ha diferents configuracions electròniques que contribueixen d'una manera important a la funció d'ona total, la qual cosa es tradueix en una diferència més gran entre la densitat exacta i la densitat HF. Això fa que c_i , que es correspon amb la diferència entre una matriu reduïda de primer ordre exacta i de HF, adopti valors grans.

El cumul·lant, $\rho_2^{c_{ii}}(1,2)$ —que, a partir d'ara, anomenarem c_{ii} —, descriu la correlació electrònica que hi incloem quan explícitament afegim més d'un determinant de Slater a la funció de parells, i representa la part dinàmica de la correlació (que apareix a tots els sistemes amb més d'un electró i s'associa amb les interaccions instantànies entre càrregues negatives que es repelleixen entre si), encara que també conté bona part de la correlació no dinàmica a distàncies curtes, la part més significativa energèticament.

Càlcul analític de la molècula d'hidrogen

Per entendre millor com funcionen el forat de Coulson i els seus components c_i i c_{ii} , hem estudiat un sistema simple (la molècula de H_2) amb una base petita que permet fer els càlculs analíticament i obtenir expressions explícites per a les intracul·lars i el forat de Coulomb en funció de la distància interatòmica i del coeficient c_0 (que defineix el pes del determi-

nant de HF). La funció d'ona FCI d'aquest sistema ve donada per l'equació següent:

$$\Psi^{\text{FCI}}(1,2) = c_0 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_g(1) & \bar{\phi}_g(1) \\ \phi_g(2) & \bar{\phi}_g(2) \end{vmatrix} + c_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_u(1) & \bar{\phi}_u(1) \\ \phi_u(2) & \bar{\phi}_u(2) \end{vmatrix}. \quad (26)$$

Els detalls sobre la construcció d'aquestes funcions es presenten a l'apèndix. Estudiant la molècula de H_2 amb diferents valors de c_0 i de la distància interatòmica, podem analitzar diversos règims de correlació i observar com varien el forat i els seus components.

Comencem amb la molècula en la seva geometria d'equilibri. Si optimitzem la funció d'ona exacta, composta per dos determinants de Slater multiplicats pels coeficients c_0 i $c_1 = \sqrt{1-c_0^2}$ (imposant la normalització $\sum_i c_i^2 = 1$), el valor òptim que minimitza l'energia és $c_0 = 0,9943$ [30]. Si representem les intraculars i els forats de Coulson amb aquests valors, obtenim el següent (figura 8):

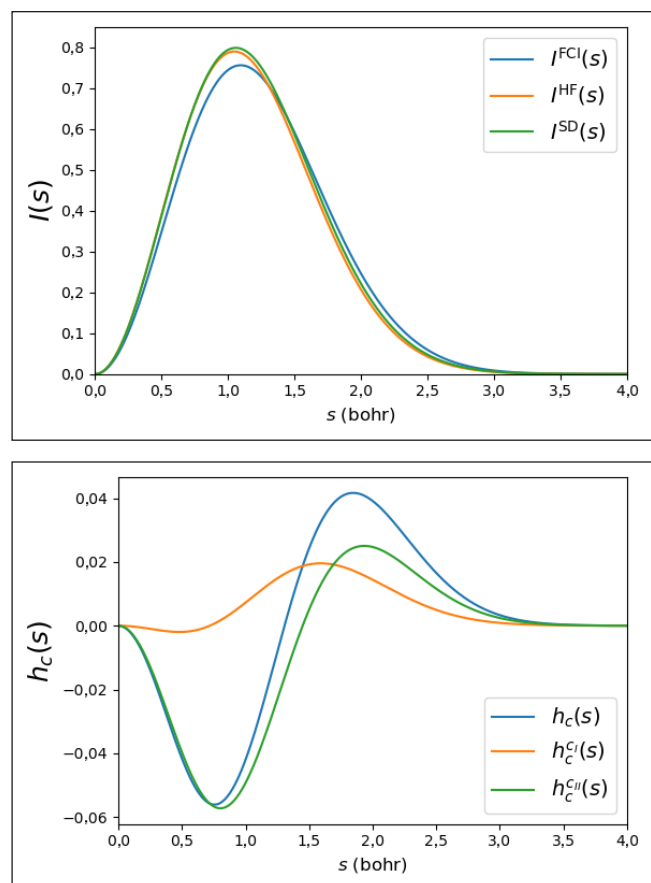


FIGURA 8. Intraculars (a dalt) i forats de Coulson (a baix) per a la molècula de H_2 en equilibri, calculats analíticament amb una base STO-3G. Elaboració pròpia.

La figura 8 mostra que la distribució dels parells d'electrons és molt similar per a les tres densitats de parells. Tal com s'esperava, la funció d'ona de HF concentra els electrons a distàncies més curtes, mentre que la inclusió del segon determinant separa lleugerament els electrons. La densitat de parells aproximada amb l'equació 10 reproduïx la intracul de HF a distàncies curtes, però s'ajusta millor a la funció exacta a distàncies més llargues.

De l'anàlisi del forat de Coulson i els seus components (gràfica inferior de la figura 8), s'observa que la contribució més important al forat total correspon al terme $c_{||}$ (el cumulant), mentre que $c_{\perp}$ contribueix principalment augmentant la densitat de parells a distàncies llargues.

Si reduïm el valor de c_0 , augmentem el pes del determinant on els dos electrons es troben excitats, transferint càrrega electrònica cap a aquesta segona configuració. La figura 9 mostra els resultats per a $c_0 = 0,707$, que assigna el mateix pes als determinants de l'estat fonamental i de l'estat excitat:

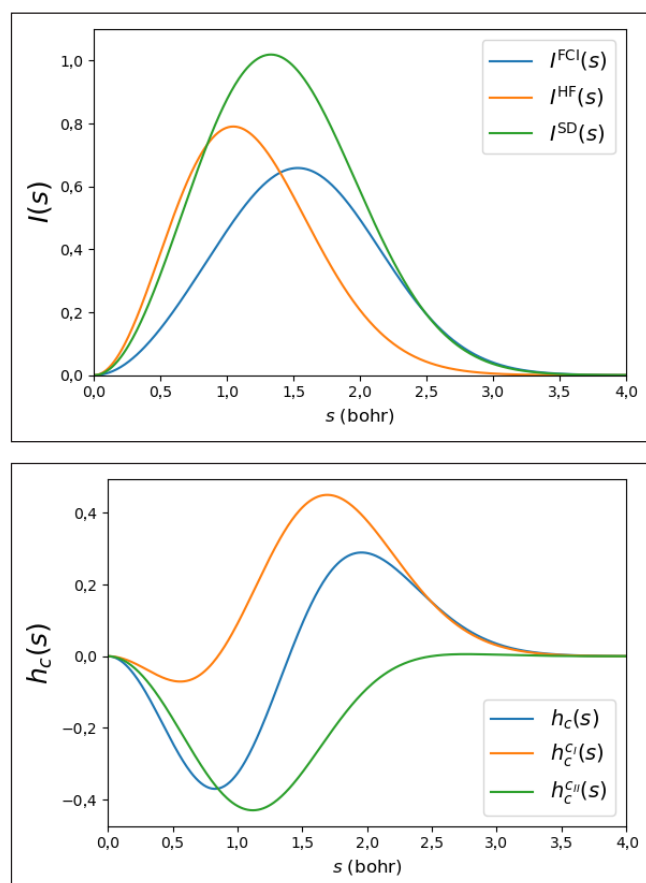


FIGURA 9. Intraculars (a dalt) i forats de Coulson (a baix) per al H_2 en equilibri amb $c_0 = c_{\perp} = 0,707$, amb la base STO-3G. Elaboració pròpia.

A les intraculars, observem que les tres funcions canvien significativament. La intracular de HF es manté exactament igual que en la figura anterior, mentre que la de FCI distribueix els parells d'electrons a distàncies més grans. La intracular SD, com abans, s'ajusta a HF a distàncies curtes i a FCI a distàncies llargues.

Pel que fa als forats, ara la contribució de c_I esdevé més rellevant en comparació amb el cas anterior. El component c_{II} continua dominant a distàncies curtes (reduint la densitat de parells), mentre que c_I redistribueix aquesta densitat cap a distàncies llargues.

Analitzem ara el cas dissociat, amb una separació de 4 bohr entre els dos àtoms (figura 10). En aquest cas, el coeficient que minimitza l'energia de la funció d'ona exacta és també $c_0 = 0,707$.

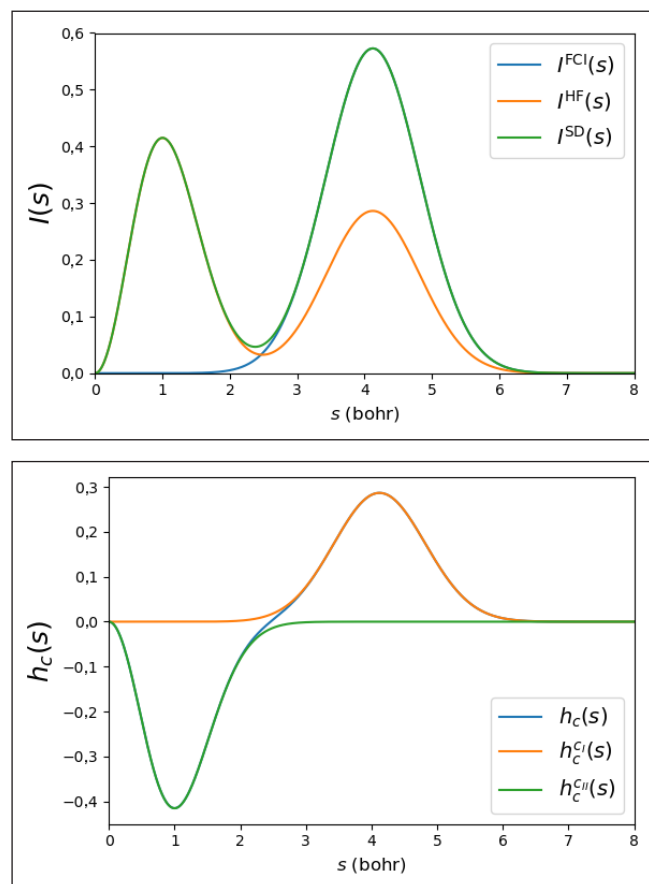


FIGURA 10. Intraculars (a dalt) i forats de Coulson (a baix) per a la molècula de H_2 dissociada ($R = 4$ bohr). Elaboració pròpia.

Amb això es posa de manifest una de les principals limitacions de HF: la incapacitat per separar correctament els parells

d'electrons. Com que només disposa d'un determinant, HF no té flexibilitat per evitar que els dos electrons es concentrin en el mateix àtom, i apareix un primer pic a distàncies curtes (gràfica superior de la figura 10). Tanmateix, en la dissociació, cada àtom hauria de quedar-se amb un sol electró i, per tant, la funció exacta només mostra un pic a la distància interatómica. Per a $c_0 = 0,707$, la funció d'ona reparteix el pes entre l'estat fonamental i l'excitat, de manera que permet la transferència de càrrega i facilita la separació dels parells, fet que dona com a resultat l'eliminació del pic curt de la intracular de HF a distàncies petites.

La intracular SD, igual que HF, presenta un primer pic a distàncies curtes, però també reproduceix el pic de FCI a distàncies llargues. Aquest comportament es reflecteix clarament en els components del forat: c_I domina a distàncies llargues, mentre que c_{II} corregeix l'excés de densitat a distàncies curtes (vegeu la gràfica inferior de la figura 10).

Si relacionem c_I i c_{II} amb els tipus de correlació, podem dir que c_I és sensible a la correlació no dinàmica (i pot emprar-se com a indicador d'aquesta [31]), ja que apareix en situacions amb degeneració o quasi degeneració. En canvi, c_{II} conté components tant de correlació dinàmica com de correlació no dinàmica: representa l'efecte de la correlació no dinàmica a distàncies curtes i, com hem vist en el cas del H_2 en equilibri, inclou la correlació dinàmica deguda a la repulsió electró-electró [26, 28].

Conclusions i perspectiva de futur

La funció intracular de densitat de parells ens proporciona una eina fonamental per comprendre i quantificar la correlació electrònica en sistemes químics, ja que descriu la probabilitat de trobar dos electrons separats per una certa distància, fet que ofereix una descripció més explícita de les interaccions electròniques que la densitat electrònica convencional.

Aquesta funció està relacionada amb indicadors de correlació electrònica que permeten quantificar tant la correlació dinàmica com la no dinàmica en sistemes moleculars. Entre aquests, destaquen els indicadors I_{nd} i $I_{nd}^{m\grave{a}x}$ proposats pel nostre grup [31–34].

Més enllà de la seva utilitat com a eina d'anàlisi, la funció intracular té una importància estratègica en el desenvolupa-

ment de nous mètodes computacionals, especialment, dins la teoria del funcional de la densitat (DFT, de l'anglès *density functional theory*). La funció de densitat de parells electrònics està connectada formalment amb l'energia de bescanvi-correlació de DFT, a través del formalisme de la integració sobre el paràmetre d'acoblament adiabàtic (ACFDT, de l'anglès *adiabatic-connection fluctuation-dissipation theorem*). Una modelització precisa de la funció intracuclear en diferents règims de separació electrònica —tant per a distàncies curtes com llargues— pot permetre el disseny de nous funcionals de bescanvi-correlació més robustos i universals, capaços de descriure sistemes en els quals predomina la correlació no dinàmica, però també sistemes en què principalment hi ha una correlació dinàmica.

Actualment, un dels grans reptes en DFT és la falta de funcionals generalistes que descriguin d'una manera precisa sistemes de naturalesa electrònica diversa. L'estudi acurat de la funció intracuclear s'identifica com una via prometedora per superar aquestes limitacions, que pot contribuir a la creació de nous funcionals híbrids, de separació de rang o explícitament dependents de dues partícules. Aquesta línia d'investigació és especialment rellevant per al desenvolupament de la química computacional i de la física de materials complexos.

En resum, el futur de l'estudi de la funció intracuclear es presenta molt prometedora, tant per aprofundir en la nostra comprensió fonamental de la correlació electrònica com per millorar els mètodes de càlcul que fem servir diàriament. La seva anàlisi ens permet no només entendre millor els mecanismes d'interacció electrònica, sinó també avançar cap a una química computacional més precisa, predictiva i universal.

Apèndix

A continuació, es descriu el procediment per obtenir les funcions d'ona analítiques de la molècula d'hidrogen segons els mètodes HF, FCI i l'aproximació de la funció d'ona amb un sol determinant (SD). També es deriven les intracuclears corresponents a aquestes funcions d'ona, així com els components del forat de Coulomb de manera analítica, els quals es representen a les figures 8, 9 i 10 de l'article. Comencem estudiant les funcions intracuclears de la molècula d'hidrogen a distàncies interatòmiques diferents. Per cada àtom d'hidrogen, a les posicions $\mathbf{R}_A$ i $\mathbf{R}_B$, respectivament, centrem un orbital atòmic de

tipus s (solució d'un electró de l'equació de Schrödinger) aproximat amb una funció gaussiana de la forma:

$$s_A(\mathbf{r}) = N_{s_A} e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)^2} \quad (A1)$$

$$s_B(\mathbf{r}) = N_{s_B} e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)^2}, \quad (A2)$$

on N_{s_A} i N_{s_B} són els factors de normalització, $\mathbf{r}$ és el vector amb les coordenades (x, y, z) de l'espai i $\mathbf{R}_A$ és la posició de l'àtom A. Aquesta base de només dos orbitals atòmics és tan petita que es considera la base mínima per a un sistema de dos electrons, i, tanmateix, és prou adequada per a una descripció qualitativa de la dissociació de la molècula de H_2 [30].

El següent pas és construir els orbitals moleculars per a aquest sistema. En aquest cas en què només hi ha dos orbitals atòmics, podem construir dos orbitals moleculars:

$$\phi_g(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}} (s_A(\mathbf{r}) + s_B(\mathbf{r})) \quad (A3)$$

$$\phi_u(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}} (s_A(\mathbf{r}) - s_B(\mathbf{r})), \quad (A4)$$

on S_{AB} és la superposició entre els orbitals atòmics s_A i s_B .

Aquests orbitals moleculars només descriuen la posició de l'electró, i no l'espín. Per això, a partir d'aquests dos orbitals moleculars construïm els espín-orbitals, que descriuen la posició i l'espín de cada electró:

$$\phi_g(1) = \alpha(\omega_1) \phi_g(\mathbf{r}_1) \quad (A5)$$

$$\bar{\phi}_g(1) = \beta(\omega_1) \phi_g(\mathbf{r}_1) \quad (A6)$$

$$\phi_u(1) = \alpha(\omega_1) \phi_u(\mathbf{r}_1) \quad (A7)$$

$$\bar{\phi}_u(1) = \beta(\omega_1) \phi_u(\mathbf{r}_1). \quad (A8)$$

Per exemple, l'espín-orbital $\phi_g(1)$ representa l'electró 1 amb espín α a l'orbital molecular enllaçant.

Un cop definits els orbitals moleculars, podem escriure les diferents funcions d'ona que representen el sistema. Per representar la funció d'ona HF (la funció aproximada més simple

per a un sistema fermiònic) d'un sistema de dos electrons d'espín diferent, només ens cal l'orbital molecular enllaçant, on posem un electró amb espín alfa i l'altre, amb beta:

$$\Psi^{\text{HF}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_g(1) & \bar{\phi}_g(1) \\ \phi_g(2) & \bar{\phi}_g(2) \end{vmatrix}. \quad (\text{A9})$$

Ara construïm la funció d'ona exacta per a la nostra base afegint el determinant de Slater, que representa la configuració on tenim els dos electrons en l'orbital antienllaçant (ϕ_u). Hi ha més configuracions electròniques possibles tenint un electró a l'orbital enllaçant i l'altre a l'antienllaçant (les excitacions monoelectròniques), però no es barregen a la funció d'ona exacta degut a la simetria dels orbitals:

$$\Psi^{\text{FCI}}(1,2) = c_0 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_g(1) & \bar{\phi}_g(1) \\ \phi_g(2) & \bar{\phi}_g(2) \end{vmatrix} + c_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_u(1) & \bar{\phi}_u(1) \\ \phi_u(2) & \bar{\phi}_u(2) \end{vmatrix}. \quad (\text{A10})$$

Per a les densitats de parells, només hem de multiplicar les dues funcions d'ona al quadrat. En aquest cas, no ens cal fer la integral de cap coordenada ja que només tenim dos electrons.

$$\rho_2^{\text{HF}}(1,2) = |\Psi^{\text{HF}}(1,2)|^2 \quad (\text{A11})$$

$$\rho_2^{\text{FCI}}(1,2) = |\Psi^{\text{FCI}}(1,2)|^2. \quad (\text{A12})$$

Finalment, podem calcular la funció de parells aproximada amb la densitat exacta:

$$\rho_2^{\text{SD}}(1,2) = \rho(1)\rho(2) - |\rho_1(1,2)|^2. \quad (\text{A13})$$

Ara podem calcular la funció intracuclear de cada densitat de parells integrant les coordenades 1 i 2 amb la delta de Dirac, que fixa 1 i 2 a la mateixa distància:

$$I^{\text{HF}}(s) = \iint d1 d2 \rho_2^{\text{HF}}(1,2) \delta(r_{12} - s) \quad (\text{A14})$$

$$I^{\text{SD}}(s) = \iint d1 d2 \rho_2^{\text{SD}}(1,2) \delta(r_{12} - s) \quad (\text{A15})$$

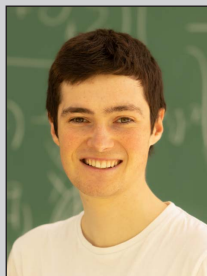
$$I^{\text{FCI}}(s) = \iint d1 d2 \rho_2^{\text{FCI}}(1,2) \delta(r_{12} - s), \quad (\text{A16})$$

on, en aquest cas, integrant $d1$ i $d2$ hi incloem la integral sobre l'espín i també la integral angular, passant directament de la densitat de parells a la funció intracuclear radial.

Referències

- [1] HARTREE, D. R. «The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods». *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* [en línia], 24 (1928), p. 89-110. <<https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>>.
- [2] FOCK, V. «Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems». *Z. Phys.* [en línia], 61 (1930), p. 126-148. <<https://doi.org/10.1007/BF01340294>>.
- [3] JONES, R. O. «Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future». *Rev. Mod. Phys.* [en línia], 87 (2015), p. 897-923. <<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.897>>.
- [4] LÖWDIN, P.-O. «Quantum theory of many-particle systems. III. Extension of the Hartree-Fock scheme to include degenerate systems and correlation effects». *Phys. Rev.* [en línia], 97 (1955), p. 1509-1520. <<https://doi.org/10.1103/PhysRev.97.1509>>.
- [5] BORN, M. «Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge». *Z. Phys.* [en línia], 37 (1926), p. 863-867. <<https://doi.org/10.1007/BF01397477>>.
- [6] MATITO, E.; SOLÀ, M.; SALVADOR, P.; DURAN, M. «Electron sharing indexes at the correlated level. Application to aromaticity calculations». *Faraday Discuss.* [en línia], 158 (2007), p. 325-345. <<https://doi.org/10.1039/B605086G>>.
- [7] CREMER, D. «Density functional theory: Coverage of dynamic and non-dynamic electron correlation effects». *Mol. Phys.* [en línia], 99 (2001), p. 1899-1940. <<https://doi.org/10.1080/00268970110083564>>.
- [8] McWEENY, R. «Some recent advances in density matrix theory». *Rev. Mod. Phys.* [en línia], 32 (1960), p. 335-369. <<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.32.335>>.
- [9] COULSON, C. A.; NEILSON, A. H. «Electron correlation in the ground state of helium». *Proc. Phys. Soc.* [en línia], 78 (1961), p. 831. <<https://doi.org/10.1088/0370-1328/78/5/328>>.
- [10] COLEMAN, A. J. «Density matrices in the quantum theory of matter: Energy, intracules and extracules». *Int. J. Quantum Chem.* [en línia], 1 (1967), p. 457-464. <<https://doi.org/10.1002/qua.560010650>>.
- [11] BOYD, R. J.; COULSON, C. A. «The fourfold way in quantum chemistry». *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* [en línia], 6 (1973), p. 782-793. <<https://doi.org/10.1088/0022-3700/6/5/012>>.
- [12] BENESCH, R.; SMITH, V. H. «Radial electron-electron distributions and the Coulomb hole for Be». *J. Chem. Phys.* [en línia], 55 (1971), p. 482-488. <<https://doi.org/10.1063/1.1675777>>.
- [13] BOYD, R. J.; YEE, M. C. «Angular aspects of electron correlation and the Coulomb hole». *J. Chem. Phys.* [en línia], 77 (1982), p. 3578-3590. <<https://doi.org/10.1063/1.444259>>.

- [14] BOYD, R. J.; SARASOLA, C.; UGALDE, J. M. «Intracule densities and electron correlation in the hydrogen molecule». *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* [en línea], 21 (1988), p. 2555-2561. <<https://doi.org/10.1088/0953-4075/21/14/008>>.
- [15] CIOSŁOWSKI, J.; STEFANOV, B.; TANG, A.; UMRIGAR, C. J. «Electron intracule densities with correct electron coalescence cusps from Hiller–Sucher–Feinberg–type identities». *J. Chem. Phys.* [en línea], 103 (1995), p. 6093-6097. <<https://doi.org/10.1063/1.470437>>.
- [16] DOMINGUEZ, L.; AGUADO, M.; SARASOLA, C.; UGALDE, J. M. «Analysis of the electron pair density for the ground state of carbon dioxide». *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* [en línea], 25 (1992), p. 1137-1144. <<https://doi.org/10.1088/0953-4075/25/6/005>>.
- [17] VALDERRAMA, E.; MERCERO, J. M.; UGALDE, J. M. «The separation of the dynamical and non-dynamical electron correlation effects». *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* [en línea], 34 (2001), p. 275-283. <<https://doi.org/10.1088/0953-4075/34/3/306>>.
- [18] GILL, P. M. W.; CRITTENDEN, D. L.; O'NEILL, D. P.; BESLEY, N. A. «A family of intracules, a conjecture and the electron correlation problem». *Phys. Chem. Chem. Phys.* [en línea], 8 (2006), p. 15-25. <<https://doi.org/10.1039/b511472a>>.
- [19] THAKKAR, A. J.; TRIPATHI, A. N.; SMITH, V. H. «Anisotropic electronic intracule densities for diatomics». *Int. J. Quantum Chem.* [en línea], 26 (1984), p. 157-166. <<https://doi.org/10.1002/qua.560260204>>.
- [20] VALDERRAMA, E.; UGALDE, J. M.; BOYD, R. J. «Intracules and extracules in solids». A: CIOSŁOWSKI, J. (ed.). *Many-electron densities and reduced density matrices*. Nova York: Kluwer Academic; Plenum Publishers, 2000, p. 231-248.
- [21] THAKKAR, A. J. «Intracules, extracules and all that». A: ERDAHL, R. M.; SMITH, V. H., Jr. (ed.). *Density matrices and density functionals*. Dordrecht: Reidel, 1987, p. 553-581.
- [22] CIOSŁOWSKI, J.; LIU, G. «Fast evaluation of electron intracule and extracule densities on large grids of points». *J. Chem. Phys.* [en línea], 105 (1996), p. 4151-4158. <<https://doi.org/10.1063/1.472285>>.
- [23] LEE, A.; GILL, P. «Computation of Coulomb and exchange radial intracule densities». *Chem. Phys. Lett.* [en línea], 313 (1999), p. 271-278. <[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00935-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00935-5)>.
- [24] GILL, P. M. W. «Intracule functional models». *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C (Phys. Chem.)* [en línea], 107 (2011), p. 229-245. <<https://doi.org/10.1039/C1PC90008K>>.
- [25] CRITTENDEN, D. L.; DUMONT, E. E.; GILL, P. M. W. «Intracule functional models. II. Analytically integrable kernels». *J. Chem. Phys.* [en línea], 127 (2007), art. 141103, p. 1-5. <<https://doi.org/10.1063/1.2795694>>.
- [26] VIA-NADAL, M.; RODRÍGUEZ-MAYORGA, M.; RAMOS-CORDOBA, E.; MATITO, E. «Singling out dynamic and nondynamic correlation». *J. Phys. Chem. Lett.* [en línea], 10 (2019), p. 4032-4037. <<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b01376>>.
- [27] RODRÍGUEZ-MAYORGA, M.; RAMOS-CORDOBA, E.; LÓPEZ, X.; SOLÀ, M.; UGALDE, J. M.; MATITO, E. «The Coulomb hole of the Ne atom». *ChemistryOpen* [en línea], 8 (2019), p. 411-417. <<https://doi.org/10.1002/open.201800235>>.
- [28] VIA-NADAL, M.; RODRÍGUEZ-MAYORGA, M.; RAMOS-CORDOBA, E.; MATITO, E. «Natural range separation of the Coulomb hole». *J. Chem. Phys.* [en línea], 156 (2022), art. 184106, p. 1-14. <<https://doi.org/10.1063/5.0085284>>.
- [29] VIA-NADAL, M.; RODRÍGUEZ-MAYORGA, M.; RAMOS-CORDOBA, E.; MATITO, E. «Sallent signature of Van der Waals interactions». *Phys. Rev. A* [en línea], 96 (2017), art. 050501, p. 1-3. <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.96.050501>>.
- [30] MATITO, E.; DURAN, M.; SOLÀ, M. A. «Novel exploration of the Hartree–Fock homolytic bond dissociation problem in the hydrogen molecule by means of electron localization measures». *J. Chem. Educ.* [en línea], 83 (8) (2006), p. 1243-1248. <<https://doi.org/10.1021/ed083p1243>>.
- [31] RAMOS-CORDOBA, E.; SALVADOR, P.; MATITO, E. «Separation of dynamic and nondynamic correlation». *Phys. Chem. Chem. Phys.* [en línea], 18 (2016), p. 24015-24023. <<https://doi.org/10.1039/C6CP03072F>>.
- [32] RAMOS-CORDOBA, E.; MATITO, E. «Local descriptors of dynamic and nondynamic correlation». *J. Chem. Theory Comput.* [en línea], 13 (2017), p. 2705-2711. <<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00293>>.
- [33] XU, X.; SORIANO-AGUEDA, L.; LÓPEZ, X.; RAMOS-CORDOBA, E.; MATITO, E. «All-purpose measure of electron correlation for multi-reference diagnostics». *J. Chem. Theory Comput.* [en línea], 20 (2024), p. 721-727. <<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.3c01073>>.
- [34] XU, X.; SORIANO-AGUEDA, L.; LÓPEZ, X.; RAMOS-CORDOBA, E.; MATITO, E. «How many distinct and reliable multireference diagnostics are there?». *J. Chem. Phys.* [en línea], 162 (12) (2025), art. 124102. <<https://doi.org/10.1063/5.0250636>>.



M. Ylla



E. Ramos-Cordoba



E. Matito

Markel Ylla és graduat en química i màster en química teòrica i modelització computacional per la Universitat del País Basc (UPV/EHU). Actualment és estudiant de doctorat al Donostia International Physics Center (DIPC), dins del programa de química teòrica de la UPV/EHU, sota la supervisió dels doctors Eduard Matito i Eloy Ramos-Cordoba. La seva recerca se centra en l'estudi de la correlació electrònica en mètodes teòrics aplicats a la química quàntica, amb una atenció especial als diagnòstics de multireferència i al disseny de nous indicadors de correlació electrònica.

Eloy Ramos-Cordoba és científic titular a l'Institut de Química Avançada de Catalunya (IQAC-CSIC), on investiga sobre química teòrica i computacional. Es va doctorar a la Universitat de Girona (UdG) i va dur a terme un postdoctorat al Donostia International Physics Center (DIPC). Posteriorment, va realitzar un segon postdoctorat a la Universitat de Califòrnia, Berkeley (EUA), com a beneficiari del programa «Marie Skłodowska-Curie», i va continuar la seva trajectòria a la Universitat del País Basc (UPV/EHU), on va ser investigador Juan de la Cierva i, més tard, Ikerbasque *fellow*. Actualment, a l'IQAC-CSIC, lidera una línia de recerca que estudia de manera sistemàtica les limitacions i els punts crítics dels mètodes d'estructura electrònica, amb l'objectiu de millorar-los i d'ampliar l'abast de la química computacional. També desenvolupa eines interpretatives d'enllaç químic per connectar càlculs mecanicoquàntics amb conceptes químics tradicionals, com ara ordres d'enllaç i estats d'oxidació.

Eduard Matito és professor Ikerbasque i investigador al Donostia International Physics Center (DIPC), on lidera un grup de recerca en química teòrica i computacional. Doctorat per la Universitat de Girona, va continuar la seva trajectòria a la Universitat d'Aarhus (Dinamarca), a la Universitat de Szczecin (Polònia) i a la Universitat del País Basc. La seva recerca se centra en el desenvolupament de mètodes teòrics i computacionals en química quàntica; especialment, en l'estudi de la correlació electrònica, l'aromaticitat i les propietats de resposta molecular. En particular, el seu grup treballa en el disseny de nous funcionals de la teoria del funcional de la densitat (DFT), en diagnòstics de multireferència, en l'estudi de models físics i en el càlcul de propietats òptiques no lineals mitjançant mètodes *ab initio*.