



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EL ESTADO EXCITADO  $2\sigma_g$  DEL ION MOLECULAR  $H^+_2$   
EN UN CAMPO MAGNETICO INTENSO.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**F I S I C O**

P R E S E N T A :

**FIDEL BENJAMIN ALARCON HERNANDEZ**



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNAM

DIRECTOR DE TESIS: DR. JUAN CARLOS LÓPEZ VEYRA.



2004

FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

UNIVERSIDAD DE  
MEXICO  
FACULTAD DE  
CIENCIAS EXACTAS  
Y FISICAS



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.  
 NOMBRE: Alarcón Hernández Fidel Benjamín  
 FECHA: 22-01-2004  
 FIRMA: [Firma]

**DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA**  
 Jefa de la División de Estudios Profesionales de la  
 Facultad de Ciencias  
 Presente

Comunicamos a Usted que hemos revisado el trabajo escrito:  
 "El Estado Excitado  $2s$ g del Ion MOLECULAR  $H_2^+$  en un Campo Magnético Intenso"

realizado por Alarcón Hernández Fidel Benjamín con número de cuenta 95504465  
 quién cubrió los créditos de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis  
 Propietario

Propietario Dr. Juan Carlos López Vieyra [Firma]

Propietario Dr. Eugenio Ley Koo [Firma]

Propietario Dr. Horacio Martínez Valencia [Firma]

Suplente Dr. Alexander Turbiner Rosenbaum [Firma]

Suplente Dr. Rubén Santarúa Ortíz [Firma]

**Consejo Departamental de Física**

[Firma]  
 DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE DE FÍSICA  
 Coordinadora de Licenciatura



## AGRADECIMIENTOS:

- Agradezco el haber aceptado ser parte del jurado así como por las observaciones y comentarios hechos tras la lectura cuidadosa de la tesis a los Doctores:

Dr. Juan Carlos López Vieyra.

Dr. Eugenio Ley Koo.

Dr. Horacio Martínez Valencia.

Dr. Alexander Turbiner Rosenbaum.

Dr. Rubén Santamaría Ortíz.

- Al físico Antonio Ramírez Fernández coordinador de cómputo así como al señor Israel Domingo Díaz Gonzalez Técnico Académico por todo el apoyo humano y técnico brindado.
- A los amigos y compañeros de la facultad que estuvieron siempre :

Agradezco de manera particular a:

DR. ALEXANDER TURBINER

Quien propuso el tema de la Tesis y quien en la práctica fungió como codirector de la misma.

Así mismo quiero agradecerle el apoyo económico proporcionado mediante el programa de ayudantes para investigadores nivel III del SNI.

Agradezco tambien de manera muy especial a:

*Dr. Juan Carlos López Vieyra.*

Quien con su característica paciencia y claridad para enseñar tuvo bajo su cuidado la dirección de esta tesis.

Agradezco el tiempo y las comodidades proporcionadas a mi persona para solucionar los múltiples obstáculos que se presentaron (que no fueron pocos) así como su extraordinaria amabilidad y cortesía durante todo este tiempo.

*Por último expreso mi agradecimiento a:  
Mis padres, mis hermanas y mis hermanos,  
A Felix mi esposa así como a Benjamin,  
Miriam y Alan mis hijos por toda la ayuda,  
comprensión y apoyo.*

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>9</b>
<b>2. Ion Molecular <math>H_2^+</math></b>	<b>15</b>
2.1. Descripción del sistema físico . . . . .	15
2.2. El Hamiltoniano . . . . .	16
2.2.1. Elección de la Norma . . . . .	17
2.2.2. Comportamiento Asintótico . . . . .	18
2.3. El Hamiltoniano en unidades atómicas . . . . .	18
2.4. Clasificación de las funciones de onda . . . . .	18
<b>3. Método Variacional</b>	<b>21</b>
3.1. Descripción del método . . . . .	21
3.2. Estados excitados . . . . .	22
3.3. Cálculo de la energía variacional . . . . .	23
<b>4. Elección de las Funciones de Prueba</b>	<b>25</b>
4.1. Criterio de elección para $\psi_{prueba}$ . . . . .	25
4.2. Función de prueba para el estado $2\sigma_g$ . . . . .	26
4.3. Ortogonalización con el estado base . . . . .	27
4.4. Interpretación física de las funciones de prueba . . . . .	28
4.5. Potenciales asociados con las funciones de prueba . . . . .	29

<b>5. Técnica computacional</b>	<b>33</b>
5.1. Estrategia de minimización . . . . .	36
5.2. Elección de límites de integración . . . . .	36
5.3. Precisión de los cálculos . . . . .	37
<b>6. Resultados</b>	<b>39</b>
6.1. El caso $B = 2,35 \times 10^9 G$ . . . . .	42
6.1.1. Tablas de Resultados . . . . .	42
6.1.2. Curvas de potencial electrónicas . . . . .	44
6.1.3. Distribuciones electrónicas . . . . .	46
6.1.4. Parámetros Variacionales . . . . .	50
6.2. El caso $B = 10^9 G$ . . . . .	55
6.2.1. Tablas de Resultados . . . . .	55
<b>7. Conclusión</b>	<b>57</b>
<b>A. El programa Fortran h2+2sg.f</b>	<b>61</b>
A.1. Descripción del programa . . . . .	61
A.2. Listado del Programa . . . . .	62
A.2.1. Archivo de Entrada Típico . . . . .	62
A.2.2. Archivo de Resultados Típico . . . . .	63
A.2.3. El programa FORTRAN h2+2sg.f . . . . .	65
<b>B. Funciones Hidrogenoides</b>	<b>75</b>
<b>C. Orbitales de Landau</b>	<b>79</b>
<b>D. Unidades Atómicas</b>	<b>85</b>
<b>E. Energía vibracional</b>	<b>87</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Desde su descubrimiento en la década de los sesenta, las estrellas de neutrones [1] se han convertido en puntos de observación, en los cuales se trata de entender las leyes físicas fundamentales en condiciones extremas de densidad, temperatura ( $10^6$  K) y enormes campos magnéticos en sus superficies ( $B = 10^{12} - 10^{13}$  G)<sup>1</sup> Su estudio ha llamado la atención de expertos en diferentes áreas de la física en todo el mundo. El interés en el estudio del comportamiento de sistemas atómicos y moleculares en campos magnéticos intensos ha crecido mucho desde entonces, especialmente desde que los primeros estudios teóricos revelaron fenómenos inesperados y comportamientos muy interesantes aún para los sistemas más simples[2, 3].

El análisis hecho de los datos reunidos por el observatorio espacial de rayos X *Chandra* revelan características de absorción en  $\sim 0,7$  KeV y  $\sim 1,4$  KeV en el espectro de la estrella de neutrones aislada 1E1207.4-5209, lo cual indica la posible presencia de sistemas atómicos y/o moleculares en su atmósfera [4]. En este contexto, el estudio detallado de sistemas atómicos y moleculares en presencia de campos magnéticos intensos, en particular el estudio de sus estados excitados, adquiere una mayor importancia al tratar de entender con

---

<sup>1</sup>Los campos magnéticos logrados en laboratorios son del orden de  $10^5$  G para periodos de tiempo relativamente estables, así como de  $10^7$  G para campos cuya duración es de milisegundos (National High Magnetic Field Laboratory, los Alamos California).

precisión el origen y la naturaleza de las observaciones hechas por *Chandra*.

Una de las características más notables en los sistemas atómicos y moleculares en presencia de campos magnéticos intensos es el hecho de que por lo general, la energía total y la energía de amarre de dichos sistemas aumenta con un incremento del campo magnético [2, 3]. Este hecho indica que éstos sistemas puedan existir en condiciones extremas de temperatura. Si comparamos, por ejemplo, cómo es la energía térmica ( $E_{termica} = \kappa T$ )<sup>2</sup> a temperaturas de  $10^6 K$  con la energía de amarre del estado base del ion molecular  $H_2^+$  para campos magnéticos  $B = 10^{12} - 10^{13} G$ , observaremos que la energía de amarre es mucho mayor, ya que mientras la energía térmica es  $\sim 86.2$  eV, la energía de amarre es  $\sim 234 - 486$  eV [5]. Considerando esto, se han estudiado y predicho la existencia de sistemas exóticos en presencia de campos magnéticos intensos como los iones moleculares  $H_3^{(2+)}$  y  $H_4^{(3+)}$  [6, 7].

En general hay muchas investigaciones teóricas acerca de las propiedades de sistemas atómicos y moleculares en campos magnéticos intensos, muchos de estos trabajos tratan con el átomo de hidrógeno, sin embargo, para sistemas moleculares, el ion molecular  $H_2^+$ , es el que ha sido analizado con más detalle. Un estudio muy importante referente al ion molecular  $H_2^+$  bajo la interacción de campos magnéticos intensos ha sido llevado a cabo por Turbiner-López [5] para el estado base  $1\sigma_g$ . Este se basa en el uso de un criterio adecuado para la elección de una función de prueba variacional única que se aplica a todo el intervalo de campos magnéticos en donde es válida la aproximación no-relativista ( $B = 0 - 4,414 \times 10^{13} G$ )<sup>3</sup> y en todo el dominio de distancias internucleares e inclinaciones del eje molecular respecto del campo magnético. El mismo criterio es utilizado para definir una función de prueba para el

---

<sup>2</sup>En ésta ecuación  $\kappa$  es la constante de Boltzman a la cual le corresponde el valor de  $0,13806503 \times 10^{-22} J/K$  ó  $86.13728836 \times 10^{-6} eV/K$

<sup>3</sup>Los efectos relativistas comienzan a ser importantes cuando la energía asociada a un electrón  $e^-$  bajo la influencia de un campo magnético  $B$ , es mayor o igual a la energía correspondiente a la masa en reposo del electrón, es decir cuando  $B \geq 4,414 \times 10^{13} G$ .



estado excitado  $2\sigma_g$  del ion molecular  $H_2^+$ .

Considerando lo anterior, en la presente tesis, se realiza un estudio variacional del estado excitado  $2\sigma_g$  del ion molecular  $H_2^+$  en un campo magnético intenso uniforme de intensidad  $B_0 \equiv 2,35 \times 10^9 G = 1 a.u.$ <sup>4</sup> paralelo al eje molecular mediante el uso de una función de prueba muy simple y considerando la aproximación de Born-Oppenheimer de orden cero en la cual los protones pueden considerarse infinitamente masivos, es decir en reposo. Para tener una idea del comportamiento de la energía total, la energía de amarre y la distancia de equilibrio respecto del campo magnético  $B$ , también se realizan cálculos para un campo magnético  $B = 10^9 G. = 0,43a.u.$

La función de prueba propuesta tiene la forma

$$\psi_{prueba} = (r_1 + r_2 - C)\psi_0$$

en donde  $\psi_0$  es la función de prueba utilizada por Turbiner-López [5] para el cálculo del estado base  $1\sigma_g$  y  $r_1, r_2$  son las distancias de los centros (protones) 1 y 2 respectivamente al electrón, mientras que  $C$  es un parámetro que asegura la ortogonalidad de la función de prueba del estado base  $\psi_0$  con la función de prueba del estado excitado  $2\sigma_g$ . Los resultados obtenidos en el presente trabajo tienen una mejor precisión que los resultados existentes en la literatura los cuales son obtenidos mediante métodos tradicionales más sofisticados (como las expansiones de la función de onda en términos de orbitales atómicos [8]), por lo que éste estudio nos proporciona un criterio de viabilidad en la realización de cálculos variacionales similares con funciones de prueba simples para todo el intervalo de campos magnéticos  $B = 0 - 4,414 \times 10^{13} G$  que es el dominio de aplicabilidad de la aproximación no relativista.

---

<sup>4</sup>Al estudiar sistemas atómico-moleculares en campos magnéticos, la unidad atómica para el campo magnético  $B_0$  se obtiene al igualar la energía ciclotrónica del electrón en un campo magnético  $\hbar\omega_c = \hbar eB/m_e c$  con la energía de amarre de los sistemas atómicos  $e^2/a_0$ , en donde  $a_0$  es el radio de la primera órbita de Bohr  $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$ . De aquí se obtiene que  $B_0 = m_e^2 e^3 c / \hbar^3 = 2,35 \times 10^9 G$ . En sistemas atómico-moleculares se dice que un campo magnético  $\bar{B}$  es intenso cuando  $B \geq B_0$ .

La organización de la tesis es como a continuación se describe.

En el capítulo 1 se da una introducción global al tema de investigación y se menciona la importancia del presente trabajo en el contexto general.

En el capítulo 2 se hace una descripción del sistema molecular del ion  $H_2^+$  en un campo magnético, de cómo se obtiene el Hamiltoniano correspondiente, de la clasificación de las funciones de onda de acuerdo con las simetrías del Hamiltoniano y se establece la notación utilizada en esta tesis.

El capítulo 3 trata los puntos principales del método variacional para estados base, así como, para estados excitados y describe el método para el cálculo de la energía variacional.

El capítulo 4 describe el criterio usado para la elección de las funciones de prueba, la interpretación física de éstas y los potenciales que se les asocian.

En el capítulo 5 se hace una descripción general de la técnica computacional, haciendo notar que es importante definir tanto una estrategia adecuada de minimización, así como límites de integración adecuados en los cuales nuestros resultados cumplan con la precisión requerida.

En el capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos tras el desarrollo de la tesis. Se compara la energía total, la energía de amarre y la distancia internuclear obtenida mediante el presente método variacional con los resultados conseguidos con otros métodos. Se muestran las distribuciones electrónicas para los estados  $1\sigma_g$  y  $2\sigma_g$  bajo un campo magnético  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . y las curvas correspondientes para los parámetros variacionales como función de la distancia internuclear.

En el siguiente y último capítulo se analizan algunas comparaciones y se concluye mencionando la importancia de este trabajo en la dirección de una investigación eficiente y accesible.

Finalmente en los apéndices se presentan el listado del programa FORTRAN, una muestra de los archivos de entrada/salida (apéndice A), se describen brevemente las funciones hidrogenoides (apéndice B) así como los orbitales de Landau de un electrón en un campo magnético constante (apéndice C)

y se muestra la energía vibracional correspondientes a los estados  $2\sigma_g$  y  $1\sigma_g$  para un campo magnético  $B = 1a.u.$  (apéndice E).

El presente estudio fue realizado adaptando los programas de cómputo diseñados para el estudio del estado base del ion molecular  $H_2^+$  [5], en los cuales se utiliza la rutina de minimización MINUIT de la biblioteca CERN-LIB así como la rutina de integración numérica multidimensional adaptiva D01FCF de la biblioteca NAG-LIB. Los programas son ejecutados en una computadora personal Pentium III a 450 MHz y fueron escritos en lenguaje de programación FORTRAN.



# Capítulo 2

## Ion Molecular $H_2^+$

### 2.1. Descripción del sistema físico

En este capítulo describimos el sistema que se estudia y damos el Hamiltoniano correspondiente en la forma en que se usa en estos cálculos.

El sistema bajo estudio es el ion molecular  $H_2^+$  bajo la interacción de un campo magnético intenso constante y uniforme en la dirección  $z$ , en configuración paralela.

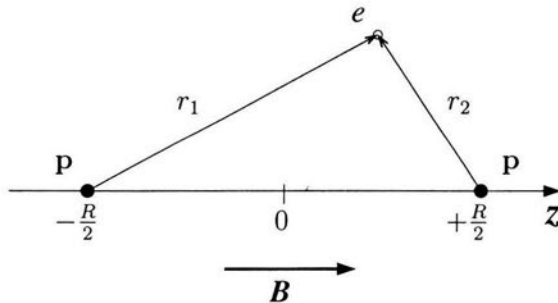


Figura 2.1: Arreglo geométrico del ion molecular  $H_2^+$  en configuración paralela con un campo magnético orientado según el eje  $z$ .

Este sistema está constituido por dos centros de carga  $Z=1$  (protones), se-

parados por una distancia  $R$  y a los cuales se numeró como 1 y 2 respectivamente, y un electrón que se encuentra a distancias  $r_1$  y  $r_2$  de los centros 1 y 2. Los protones se encuentran sobre una línea paralela con la dirección del campo magnético  $B$  sobre el eje  $z$  (véase la figura 2.1).

En la obtención del Hamiltoniano de este sistema se considera la aproximación de orden cero de Born-Oppenheimer, es decir, tomamos los centros como fijos. Si se elige el eje molecular en la dirección  $z$  y la distancia de separación entre el origen de coordenadas y cada uno de estos como  $R/2$ , las coordenadas de los centros 1 y 2 serán  $(0, 0, -R/2)$  y  $(0, 0, R/2)$ . Para el electrón sus distancias a los centros estarán dada entonces por :

$$r_1 = [\rho^2 + (z - R/2)^2]^{1/2}; \quad r_2 = [\rho^2 + (z + R/2)^2]^{1/2},$$

donde  $\rho^2 = x^2 + y^2$ , es la distancia del electrón al eje  $z$ .

## 2.2. El Hamiltoniano

El Hamiltoniano de una partícula de carga  $q$  y masa  $m$  que se encuentra en un campo magnético  $\vec{B}$  es en general:

$$\hat{H} = \frac{(\hat{p} - q\vec{A}/c)^2}{2m} + V(x, y, z).$$

en donde  $\vec{A}$  es el potencial vectorial asociado con el campo magnético  $\vec{B}$ , y  $V$  es un potencial escalar.

En particular el Hamiltoniano que describe la interacción de dos protones fijos y un electrón en un campo magnético uniforme en la dirección  $z$ ,  $\vec{B} = (0, 0, B)$ , es de la forma:

$$\hat{H} = \frac{(\hat{p} + e\vec{A}/c)^2}{2m_e} + V(x, y, z),$$

donde  $\hat{p}$  es el impulso del electrón,  $-e$  es su carga,  $\vec{A}$  es el potencial vectorial del campo magnético en el punto donde se encuentra ésta, y

$$V(x, y, z) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R},$$

es el potencial Coulombiano de interacción de las partículas <sup>1</sup>, con  $r_1, r_2$  las distancias entre el electrón y cada uno de los protones,  $R$  la distancia internuclear entre los protones, y  $\epsilon_0$  <sup>2</sup> la permitividad del vacío.

Si la partícula tiene espín se debe introducir un término complementario  $-\hat{\mu} \cdot \bar{B}$ , que corresponde a la energía de momento magnético  $\hat{\mu}$  en el campo magnético,  $\hat{\mu}$  está dado por  $\hat{\mu} = \mu \hat{s}$ , con  $\hat{s}$  el operador de espín y  $\mu$  el magnetón de Bohr, que en el Sistema Internacional de Unidades (SI) esta dado por 
$$\mu = \frac{e\hbar}{2m_e}.$$

Como  $\bar{B}$  es constante, éste término sólo cambia el nivel de referencia de la energía y por lo tanto puede ser omitido en el Hamiltoniano.

### 2.2.1. Elección de la Norma

Como el Hamiltoniano se encuentra expresado en términos del potencial vectorial  $\bar{A}$ , debemos encontrar un potencial vectorial  $\bar{A}$  que reproduzca al campo magnético  $\bar{B}$ . En particular un  $\bar{A}$  que lo reproduce, y que soporta la simetría cilíndrica del problema, es  $\bar{A} = \frac{1}{2}(-By, Bx, 0)$  (norma simétrica <sup>3</sup>) lo cual se puede verificar utilizando la relación  $\bar{B} = \nabla \times \bar{A}$ ; además  $\bar{A}$  cumple con la condición  $\nabla \cdot \bar{A} = 0$  (norma de Coulomb) y sabiendo que en general el conmutador del momento  $\hat{p}$  con una función arbitraria de las coordenadas  $f(\bar{r})$  es  $[\hat{p}, f(\bar{r})] = -i\hbar \nabla \cdot \bar{A}$ , entonces, en este caso,  $\hat{p}$  y  $\bar{A}$  conmutan. De lo anterior podemos darnos cuenta que al desarrollar  $(\hat{p} + e\bar{A}/c)^2$  se obtendrá que  $(\hat{p} + e\bar{A}/c)^2 = \hat{p}^2 + 2e\hat{p} \cdot \bar{A}/c + e^2\bar{A}^2/c^2$ , en donde se obtiene que el producto escalar  $2\hat{p} \cdot \bar{A} = \hat{l}_z B$  con  $\hat{l}_z$  el operador de la proyección del momento angular en la dirección  $z$ . Sustituyendo lo anterior en el Hamiltoniano y usando que

<sup>1</sup>en el Sistema Internacional

<sup>2</sup>En este sistema  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} C^2 s^2 / kg m^2$

<sup>3</sup>Es bien sabido que en cálculos aproximados los resultados para la energía dependen en general de la norma. En el caso de la configuración paralela del ion  $H_2^+$  en un campo magnético se puede demostrar que la elección mas adecuada corresponde a la norma simétrica [5].

$\hat{p} = -i\hbar\nabla$  y  $\bar{A}^2 = B^2\rho^2/4$  se obtiene:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + \frac{e}{2mc}\hat{l}_z B + \frac{e^2}{8mc^2}\rho^2 B^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R}. \quad (2.1)$$

### 2.2.2. Comportamiento Asintótico

Se puede ver que el comportamiento asintótico a distancias grandes cuando  $\rho \rightarrow \infty$  y  $z$  es fijo es equivalente al problema de un electrón en un campo magnético uniforme cuyo comportamiento corresponde al de un oscilador armónico en dos dimensiones (ver [9] y apéndice C) ya que el término dominante en el Hamiltoniano (2.1) es  $\frac{e^2}{8mc^2}\rho^2 B^2$ .

## 2.3. El Hamiltoniano en unidades atómicas

En la física atómica y molecular es conveniente trabajar en el sistema de unidades atómicas  $m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$ <sup>4</sup>. En estas unidades el Hamiltoniano (2.1) toma la forma

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2} + \frac{1}{2}B\hat{l}_z + \frac{\rho^2}{8}B^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R}. \quad (2.2)$$

Esta es la expresión que se usará en estos cálculos.

## 2.4. Clasificación de las funciones de onda

El Hamiltoniano (2.2) en la configuración paralela, es decir cuando el eje molecular coincide con la dirección del campo magnético, satisface las siguientes simetrías: Invariancia bajo permutaciones de los centros cargados P: [1↔2] y la invariancia ante rotaciones alrededor del eje axial las cuales permiten clasificar a los eigenestados de (2.2) como

$$1\sigma_{g,u}, 2\sigma_{g,u}, \dots 1\pi_{g,u}, 2\pi_{g,u}, \dots 1\delta_{g,u}, 2\delta_{g,u}, \dots$$

---

<sup>4</sup>para una breve descripción de las unidades atómicas veáse el Apéndice D



en donde los números  $1, 2, \dots$  se refieren a los estados electrónicos en orden creciente de energía, las etiquetas  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  se usan para denotar los eigenvalores de  $\hat{l}_z$ ,  $|m| = 0, 1, 2, \dots$ , y los subíndices  $g$  y  $u$  (gerade, ungerade) para asignar a los estados paridad total  $P_T$  (par o impar). La paridad total se define como:  $P_T = P(-1)^{|m|}$ . En el caso de los estados con  $m=0$  (como el caso  $1\sigma_g$  y el  $2\sigma_g$ ) la paridad total coincide con la paridad  $P$ .

Para el estado excitado  $2\sigma_g$  (primer estado excitado con cero proyección del momento angular en la dirección  $z$ ,  $m = 0$  y paridad par (gerade)), se puede omitir el término  $\frac{1}{2}B\hat{l}_z$  en el Hamiltoniano (2.2).



# Capítulo 3

## Método Variacional

En la física casi ningún sistema realista puede ser estudiado sin hacer aproximaciones, y es por ésto que los investigadores deben de tener una idea clara de la importancia relativa de los diferentes efectos y fenómenos que suceden en el sistema para poder determinar el método de aproximación a utilizar en cada caso. En este capítulo se describirá el método variacional el cual ha sido aplicado con éxito en la mecánica cuántica, tanto en la teoría de átomos y moléculas, como en la teoría de la dispersión.

### 3.1. Descripción del método

El método variacional se reduce a considerar como aproximación a la solución de la ecuación de Schrödinger  $\hat{H}\psi = E\psi$  una función de prueba  $\psi_{prueba}$  normalizable y calcular la energía variacional dada por

$$E_{var} = \frac{\int \psi_{prueba}^* \hat{H} \psi_{prueba} d^3x}{\int |\psi_{prueba}|^2 d^3x}, \quad (3.1)$$

en donde  $\hat{H}$  es un operador Hermitiano que corresponde al Hamiltoniano del sistema y  $E_{var}$  es la energía variacional que cumple con la desigualdad

$$E \leq E_{var},$$

por lo tanto entre menor sea la energía variacional mejor será la aproximación a la función de onda  $\psi$  y a la energía exacta  $E$  del estado de menor energía (estado base), es decir que el cálculo de  $E_{var}$  proporciona una cota superior para el valor real. De este hecho, lo que sigue es encontrar un mínimo para la energía variacional, la cual depende de la función de prueba escogida y que a su vez puede depender de varios parámetros variacionales  $\alpha, \beta, \dots$  con lo que entonces se tiene que minimizar con respecto de ellos. Para elegir una función de prueba hay que seguir un criterio específico por medio del cual se puede elegir adecuadamente. Esto se verá más adelante en detalle en el siguiente capítulo.

### 3.2. Estados excitados

En principio, el método variacional permite calcular la energía del estado base, el cual tiene la mínima energía, pero también se puede usar para calcular la energía de estados excitados. Suponiendo que se ha calculado las funciones de onda  $\psi_0, \dots, \psi_{n-1}$  de los primeros  $n$  estados con suficiente precisión, se quiere encontrar una función de prueba del estado  $\psi_n$  la cual debe cumplir con la condición de ortogonalidad

$$\int \psi_n^* \psi_k d^3x = 0, k = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1.$$

Esta condición de ortogonalidad introduce errores adicionales como puede verse si se considera por ejemplo el caso del primer estado excitado: si  $\psi_0^{exacta}$  es la función de onda exacta del estado base y se ha encontrado una aproximación  $\psi_0^{prueba}$ , entonces la condición de ortogonalidad entre una función de prueba del primer estado excitado  $\psi_1^{prueba}$  y la función de prueba del estado base  $\psi_0^{prueba}$  implica que

$$\int \psi_1^{*prueba} \psi_0^{prueba} d^3x = 0 = \int \psi_1^{*prueba} \psi_0^{exacta} d^3x + \int \psi_1^{*prueba} \Delta\psi_0 d^3x$$

en donde  $\Delta\psi_0 = \psi_0^{prueba} - \psi_0^{exacta}$ . Aquí se puede ver que la condición de ortogonalidad entre  $\psi_0^{prueba}$  y  $\psi_0^{exacta}$  no se satisface exactamente, siendo el

último término una fuente de errores que implica que se pierda precisión en los cálculos.

### 3.3. Cálculo de la energía variacional

En el próximo capítulo se hablará del criterio para elegir las funciones  $\psi_{prueba}$  en donde es importante conocer la forma del potencial asociado con las funciones de prueba. En esta sección se dará una forma general para calcular la energía variacional en términos de los potenciales asociados con las funciones de prueba.

Supóngase que dada una función  $\psi_{prueba}$ , ésta satisface una ecuación de Schrödinger de la forma <sup>1</sup>:

$$(-\Delta + V_{prueba})\psi_{prueba} = E_{prueba}\psi_{prueba},$$

entonces se puede encontrar el potencial asociado como:

$$V_{prueba} - E_{prueba} = \frac{\Delta\psi_{prueba}}{\psi_{prueba}}.$$

Por otra parte, para el cálculo de la energía variacional (3.1) se necesita evaluar  $\hat{H}\psi_{prueba} = (-\Delta + V)\psi_{prueba}$  lo cual puede escribirse como:

$$\hat{H}\psi_{prueba} = (V - \frac{\Delta\psi_{prueba}}{\psi_{prueba}})\psi_{prueba},$$

y por lo tanto la ecuación (3.1) se puede escribir como

$$E_{var} = \frac{\int \psi_{prueba}^* [V\psi_{prueba} - (\Delta\psi_{prueba})] d^3x}{\int |\psi_{prueba}|^2 d^3x}. \quad (3.2)$$

En particular, si se toma para  $\psi_{prueba}$  una combinación lineal de la forma

$$\psi_{prueba} = \sum_i A_i \psi_i, \quad (3.3)$$

---

<sup>1</sup>De aquí en adelante se utilizará la notación  $\Delta \equiv \nabla^2$

que corresponde a la función de prueba estándar usada en el método variacional de Rayleigh-Ritz, se tiene que (3.2) es :

$$E_{var} = \frac{\int \psi_{prueba}^* [V\psi_{prueba} - \sum_i A_i V_i \psi_i] d^3x}{\int |\psi_{prueba}|^2 d^3x} \quad (3.4)$$

donde

$$V_i \equiv \Delta\psi_i/\psi_i.$$

es el *potencial* asociado con cada función  $\psi_i$ . Por lo tanto, es conveniente obtener el potencial  $V_i$  para cada función  $\psi_i$  propuesta en la combinación lineal (3.3). La expresión (3.4) es la forma que se usa en este programa FORTRAN para calcular la energía variacional.

En el siguiente capítulo se proponen diferentes funciones de prueba  $\psi_i$  que describen diferentes situaciones físicas y con las que se hace una combinación lineal apropiada.

# Capítulo 4

## Elección de las Funciones de Prueba

### 4.1. Criterio de elección para $\psi_{prueba}$

La manera en la cual se hace la elección de las funciones de prueba se basa en un análisis cualitativo del sistema, es decir se consideran ciertas condiciones físicas que se deben satisfacer. Para los sistemas atómico-moleculares en campos magnéticos la receta empleada puede resumirse de la siguiente manera (ver Ref. [5] y las allí citadas):

*“(i) Encontrar una función de prueba variacional real  $\Psi_{prueba}$  para la cual el potencial  $V_{prueba} = \frac{\Delta\Psi_{prueba}}{\Psi_{prueba}}$  reproduzca de manera precisa el comportamiento del potencial original cerca de las singularidades de Coulomb y el comportamiento de oscilador armónico a distancias grandes, y (ii) incorporar en la función de prueba  $\Psi_{prueba}$  la simetrías del problema”.*

El criterio anterior ha sido aplicado exitosamente en el estudio del estado base del ion  $H_2^+$  realizado por Turbiner-López [5], en donde los resultados obtenidos por este método son los mejores para dicho ion . En particular este criterio permite definir una función de prueba única para el estado base

$1\sigma_g$  que describe adecuadamente todo el intervalo de campos magnéticos ( $B = 0 - 4,414 \times 10^{13}G$ ) estudiados en [5, 10].

## 4.2. Función de prueba para el estado $2\sigma_g$

Para definir una función de prueba para el estado excitado  $2\sigma_g$  (primer estado excitado con cero proyección del momento angular en la dirección  $z$ ,  $m = 0$  y paridad par (gerade)) es natural suponer que la función de prueba para el estado base  $1\sigma_g$  ya se conoce con una precisión suficientemente alta. La selección más simple para el estado  $2\sigma_g$  consiste en introducir un prefactor multiplicando a la función de prueba del estado base de modo tal que se pueda asegurar la ortogonalidad entre las funciones de onda del estado excitado y del estado base. Una realización inmediata de esta idea esta dada por<sup>1</sup>

$$\Psi_{prueba} = (r_1 + r_2 - C) \psi_0, \quad (4.1)$$

en donde  $C$  es un parámetro que asegura la ortogonalización con el estado base, y  $\psi_0$  corresponde a la función de prueba del estado base

$$\psi_0 = A_1\psi_1 + A_2\psi_2 + A_3\psi_3, \quad (4.2)$$

con

$$\psi_1 = e^{-\alpha_1(r_1+r_2)} e^{-B\beta_1\rho^2/4},$$

$$\psi_2 = (e^{-\alpha_2r_1} + e^{-\alpha_2r_2}) e^{-B\beta_2\rho^2/4},$$

$$\psi_3 = (e^{-\alpha_3r_1 - \alpha_4r_2} + e^{-\alpha_3r_2 - \alpha_4r_1}) e^{-B\beta_3\rho^2/4},$$

en donde  $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$  es la distancia del electrón al eje  $z$ , y  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ , y  $A_1, A_2, A_3$ , junto con  $R$ , son en total 10 parámetros variacionales. A uno de los parámetros  $A$  se le puede asignar el valor de la unidad y mantenerlo fijo.

---

<sup>1</sup>Esta forma de la función de prueba esta inspirada en la forma del orbital  $2S_0$  del primer estado excitado del átomo de Hidrógeno en ausencia de campo magnético (véase el Apéndice B).



Aunque la función  $\psi_0$  tiene la misma forma funcional que la función de prueba para el estado base  $1\sigma_g$  en la configuración paralela (veáse [5, 10]), se supone que los parámetros variacionales aquí serán diferentes a los obtenidos para el estado base  $1\sigma_g$ .

### 4.3. Ortogonalización con el estado base

La ortogonalidad de la función de prueba (4.1) respecto de la función de prueba del estado base  $\psi_0$  se asegura mediante la introducción del parámetro  $C$  en la ecuación (4.1). En efecto si

$$\langle \Psi_{prueba}(\vec{r}, R; \alpha, \beta, A) | \psi_0(\vec{r}, R; \alpha_0, \beta_0, A_0) \rangle = 0$$

entonces

$$\langle \psi_0(\vec{r}, R; \alpha, \beta, A) | r_1 + r_2 - C | \psi_0(\vec{r}, R; \alpha_0, \beta_0, A_0) \rangle = 0$$

de donde :

$$\begin{aligned} C &= \frac{\langle \psi_0(\vec{r}, R; \alpha, \beta, A) | r_1 + r_2 | \psi_0(\vec{r}, R; \alpha_0, \beta_0, A_0) \rangle}{\langle \psi_0(\vec{r}, R; \alpha, \beta, A) | \psi_0(\vec{r}, R; \alpha_0, \beta_0, A_0) \rangle} \\ &= 2 \frac{\langle \psi_0(\vec{r}, R; \alpha, \beta, A) | r_1 | \psi_0(\vec{r}, R; \alpha_0, \beta_0, A_0) \rangle}{\langle \psi_0(\vec{r}, R; \alpha, \beta, A) | \psi_0(\vec{r}, R; \alpha_0, \beta_0, A_0) \rangle} \end{aligned} \quad (4.3)$$

en donde  $\alpha, \beta, A$  representan a los parámetros variacionales que minimizan la energía total del estado  $2\sigma_g$ , mientras que  $\alpha_0, \beta_0, A_0$  representan a los parámetros que minimizan la energía total del estado  $1\sigma_g$ . El parámetro  $R$  determina la distancia internuclear para cada configuración de los centros cargados.

## 4.4. Interpretación física de las funciones de prueba

El significado físico de las funciones  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ,  $\psi_3$  es el siguiente:

La función  $\psi_1$  es el producto de dos orbitales  $1s$  de Coulomb<sup>2</sup> centrados en cada protón multiplicados por el orbital más bajo de Landau<sup>3</sup> para un electrón en un campo magnético y es por lo tanto una modificación a la función de Heitler-London (véase por ejemplo [11]) del caso libre de campo. Se puede suponer que esta función tiene una contribución dominante en el intervalo de distancias internucleares cercanas al equilibrio en donde el electrón es compartido por ambos protones.

La función  $\psi_2$  es la suma de dos orbitales  $1s$  de Coulomb centrados en cada protón multiplicada por el orbital más bajo de Landau siendo así, una modificación de la función de Hund-Mulliken (véase por ejemplo [11]) en el caso libre de campo. También se puede suponer que esta función de onda contribuye de manera importante en el dominio de distancias internucleares grandes, particularmente en el dominio donde aparece la disociación  $H_2^+ \rightarrow H + p$ .

Por último la función  $\psi_3$  es una interpolación no lineal de los dos casos previos igualmente multiplicados por el orbital más bajo de Landau para un electrón en un campo magnético y representa una modificación a la función de Guillemin-Zener (véase por ejemplo [11]) con lo que se busca incluir la contribución hecha a distancias intermedias.

Mientras que en el cálculo del estado base, las suposiciones hechas sobre la contribución de cada función de onda en diferentes dominios ha sido confirmada por los cálculos (véase [5]), para el estado excitado  $2\sigma_g$  estas suposiciones se tienen que checar a posteriori cuando se realice un estudio completo del sistema que incluya una descripción del mismo en diferentes dominios (distancias cercanas al equilibrio y distancias grandes).

---

<sup>2</sup>En el apéndice B se muestra explícitamente como es la función de onda para el estado  $1s_0$ .

<sup>3</sup>El apéndice C muestra explícitamente la expresión para el orbital más bajo de Landau.

## 4.5. Potenciales asociados con las funciones de prueba

De la función de prueba (4.1) se pueden calcular los potenciales asociados con cada una de las funciones  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  multiplicadas por el factor  $(r_1 + r_2 - C)$ . Cada uno de estos potenciales debe cumplir dos condiciones: reproducir el potencial original del sistema cerca de las singularidades de Coulomb así como el comportamiento de oscilador armónico para distancias grandes. Considerando la función de prueba de Heitler-London

$$\psi_1 = (r_1 + r_2 - C)e^{-\alpha_1(r_1+r_2)}e^{-B\beta_1\rho^2/4}$$

el potencial  $V_i \equiv \Delta\psi_i/\psi_i$  que le corresponde esta dado por:

$$\begin{aligned} V_1 = & 2\alpha_1^2 + (\beta_1^2 B^2 \rho^2)/4 + 2\alpha_1^2 \hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2 + \alpha_1 \beta_1 B \rho^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \\ & - 2\alpha_1 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - \beta_1 B - \frac{2}{r_1 + r_2 - C} (2\alpha_1) (1 + \hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) \\ & - \frac{\beta_1 B \rho^2}{r_1 + r_2 - C} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{2}{2r_1 + r_2 - C} + \frac{2}{r_1 + 2r_2 - C}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

el cual cumple con las condiciones mencionadas arriba cuando  $\alpha_1 = \beta_1 = 1$ .

Para la siguiente función la cual corresponde a la de Hund-Mulliken

$$\psi_2 = (r_1 + r_2 - C)(e^{-\alpha_2 r_1} + e^{-\alpha_2 r_2})e^{-B\beta_2 \rho^2/4}$$

se puede escribir

$$\psi_2 = \psi_{21} + \psi_{22},$$

con

$$\psi_{21} = (r_1 + r_2 - C)e^{-\alpha_2 r_1 - B\beta_2 \rho^2/4},$$

$$\psi_{22} = (r_1 + r_2 - C)e^{-\alpha_2 r_2 - B\beta_2 \rho^2/4}.$$

El potencial asociado con  $\psi_{21}$  es

$$\begin{aligned}
 V_{21} = & \alpha_2^2 + (B^2\beta_2^2\rho^2)/4 + \alpha_2\beta_2B\rho^2 \left( \frac{1}{r_1} \right) - 2\alpha_2\left(\frac{1}{r_1}\right) \\
 & - \frac{B\beta_2}{2} - \frac{2}{r_1 + r_2 + C} \left( \alpha_2 + \alpha_2(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) + \frac{\beta_2B\rho^2}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right) \\
 & + \frac{2}{2r_1 + r_2 - C} + \frac{2}{r_1 + 2r_2 - C}, \tag{4.5}
 \end{aligned}$$

y el potencial asociado con  $\psi_{22}$  se obtiene al intercambiar  $r_2$  por  $r_1$ . Estos potenciales satisfacen las condiciones establecidas para los siguientes valores,  $\beta_2 = \alpha_2 = 1$ .

Por último, la función de prueba de Guillemin-Zener

$$\psi_3 = (r_1 + r_2 - C)(e^{-\alpha_3r_1 - \alpha_4r_2} + e^{-\alpha_3r_2 - \alpha_4r_1})e^{-B\beta_3\rho^2/4},$$

la cual coincide con  $\psi_1$  si  $\alpha_3 = \alpha_4$  y con  $\psi_2$  si  $\alpha_4 = 0$ , se puede escribir como

$$\psi_3 = \psi_{31} + \psi_{32},$$

con

$$\begin{aligned}
 \psi_{31} &= (r_1 + r_2 - C)(e^{-\alpha_3r_1 - \alpha_4r_2})e^{-B\beta_3\rho^2/4}, \\
 \psi_{32} &= (r_1 + r_2 - C)(e^{-\alpha_3r_2 - \alpha_4r_1})e^{-B\beta_3\rho^2/4}.
 \end{aligned}$$

El potencial asociado con  $\psi_{31}$  es

$$\begin{aligned}
 V_{31} = & \alpha_3^2 + \alpha_4^2 + (\beta_3^2B^2\rho^2)/4 + 2\alpha_3\alpha_4\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2 + \alpha_3\beta_3B\rho^2 \left( \frac{1}{r_1} \right) \\
 & + \alpha_4\beta_3B\rho^2 \left( \frac{1}{r_2} \right) - 2\alpha_3\left(\frac{1}{r_1}\right) - 2\alpha_4\left(\frac{1}{r_2}\right) - \beta_3B \\
 & - \frac{2}{r_1 + r_2 - C} \left( \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_3(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) + \alpha_4(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) + \frac{\beta_3B\rho^2}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right) \\
 & + \frac{2}{2r_1 + r_2 - C} + \frac{2}{r_1 + 2r_2 - C}, \tag{4.6}
 \end{aligned}$$

y el potencial asociado con  $\psi_{32}$  se obtiene al intercambiar  $r_2$  por  $r_1$ . Estos potenciales reproducen el potencial original del sistema cerca de las singularidades de Coulomb así como el comportamiento de oscilador armónico para

#### 4.5. POTENCIALES ASOCIADOS CON LAS FUNCIONES DE PRUEBA31

distancias grandes para los siguientes valores,  $\alpha_3 = \alpha_4 = 1$  y  $\beta_3 = 1$ .

En general, si se sustituyen los valores establecidos para las alfas y las betas se observará que las tres funciones propuestas reproducen el potencial original además de otros potenciales secundarios que son subdominantes tanto cerca de las singularidades de Coulomb como a distancias grandes.



# Capítulo 5

## Técnica computacional

En el presente trabajo se utilizó un programa para computadora que hiciera el cálculo de la energía variacional del estado  $2\sigma_g$  del ion  $H_2^+$ . Para esto se diseñó un programa en FORTRAN denominado *h2+2sg.f*<sup>1</sup> tomando como plataforma el programa existente para calcular la energía del estado base del mismo ion. Se complementó el programa con rutinas adicionales que permiten el cálculo del parámetro de ortogonalidad  $C$  (Ec. (4.3)) a partir de los parámetros de las funciones de prueba del estado base  $1\sigma_g$  y del estado excitado  $2\sigma_g$ .

El programa usa la rutina MINUIT [12] de la biblioteca CERN-LIB para minimizar y la rutina D01FCF de la biblioteca NAG-LIB [13] para integrar numéricamente.

Para realizar los cálculos se hace lo siguiente: primero se elige un valor adecuado del parámetro  $R$ , que es la distancia internuclear, para determinar los parámetros del estado base con el programa de minimización para dicho estado. En el caso del estado excitado  $2\sigma_g$  para  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . hay resultados en la literatura que nos dicen en dónde está el punto de equilibrio para este estado, y por lo tanto se pueden elegir valores de  $R$  alrededor de este punto ( $R_{eq} = 6,64$  a.u. [8]).<sup>2</sup> Esto se realizó para un número determinado de valores

---

<sup>1</sup>Ver ApéndiceA.

<sup>2</sup>Para otros valores del campo magnético se tendrá que buscar ésta posición de equilibrio

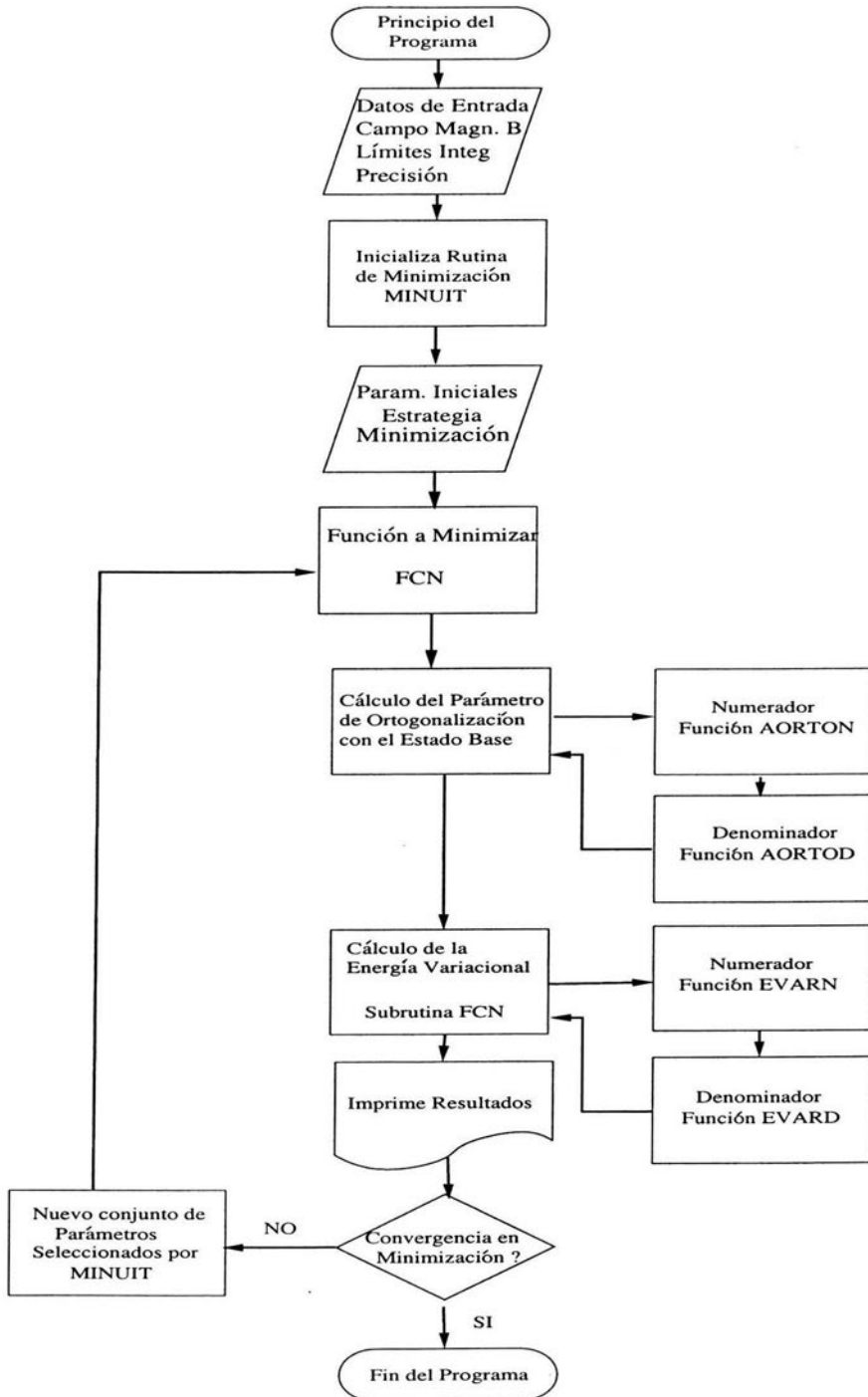
de  $R$  (en este caso se considero aproximadamente 20 puntos).

Ya que se obtuvieron los parámetros para el estado base, estos se insertan en el archivo de entrada para el programa correspondiente al estado  $2\sigma_g$  para que encuentre el parámetro de ortogonalidad  $C$  (veáse la ec. (4.1)) y en seguida calcule la energía variacional para cada configuración de los parámetros correspondientes a este estado. El programa de minimización se encarga de buscar la configuración de parámetros óptima que minimiza la energía variacional (3.1) del estado excitado  $2\sigma_g$ . Un esquema de este proceso se presenta a continuación como un diagrama de flujo.

---

basados, por ejemplo, en la hipótesis de que la distancia de equilibrio disminuye con un aumento del campo magnético. Esta hipótesis por supuesto tendría que verificarse a posteriori con cálculos concretos.





## 5.1. Estrategia de minimización

Es necesario mencionar que una minimización “directa” no conduce en general a la mejor energía, por lo que se debe diseñar una estrategia adecuada de minimización. Los parámetros iniciales son elegidos, por ejemplo, de manera que el potencial  $V_{prueba}$  reproduzca exactamente el potencial original usando cada una de las funciones  $\psi_{1,2,3}$  de manera individual para finalmente utilizar todas juntas. La rutina MINUIT permite fijar y liberar parámetros con lo cual podemos establecer también alguna estrategia de minimización.

Cuando se han calculado para una cierta distancia  $R$  los diferentes parámetros variacionales y la energía, siempre es necesario hacer cálculos sobre puntos vecinos para confirmar que los parámetros obtenidos para el punto de partida son en realidad los mejores. En la práctica esto significa que para verificar los resultados obtenidos para un punto  $R$ , se minimiza la energía para puntos vecinos  $R \pm \delta$  (con  $\delta$  elegido adecuadamente) y a partir de los parámetros obtenidos para estos puntos se vuelve a minimizar la energía del punto original. Si el resultado no se verifica los cálculos sobre ese punto deben continuar. En general, aunque los parámetros varían de manera regular con la distancia internuclear  $R$ , la superficie paramétrica es muy compleja y es necesario usar frecuentemente la estrategia mencionada anteriormente para evitar mínimos locales.

## 5.2. Elección de límites de integración

También deben considerarse límites adecuados de integración, ya que en principio las integraciones en coordenadas cilíndricas van sobre los intervalos  $z \in (-\infty, +\infty)$  y  $\rho \in (0, \infty)$ . En la práctica se hacen subdivisiones en intervalos de integración para tratar de reproducir el perfil de los integrandos, y en las cuales se busca conservar la mayor precisión. Para esto se proponen los intervalos  $z \in (0, z_{max})$  y  $\rho \in (0, \rho_{max})$  subdivididos por lo general en nueve regiones de integración tanto para el numerador como para el denominador de

la energía variacional (3.2) y del parámetro de ortogonalización (4.3). Así se obtendrá una aproximación para los valores reales de las integrales con una cierta precisión relativa

### 5.3. Precisión de los cálculos

La precisión relativa se determina comparando las contribuciones a las integrales provenientes de intervalos de integración adyacentes a la parte principal. Estos intervalos de integración adyacentes están definidas por los límites  $[z \in (0, z_{max}), \rho \in (\rho_{max}, 2\rho_{max})]$ , y  $[z \in (z_{max}, 2z_{max}), \rho \in (0, \rho_{max})]$ . En este caso la precisión relativa usada en estos cálculos fue

$$\frac{E_{num/den}(\text{intervalo de integración adyacente})}{E_{num/den}(\text{intervalo de integración principal})} \lesssim 10^{-8}.$$

En el caso del estado excitado se busca además que los límites de los intervalos de integración sean lo suficientemente grandes para poder calcular con suficiente precisión el traslape de las funciones de onda y obtener así un buen valor para el parámetro de ortogonalidad (4.3). En éste caso se usaron como referencia los límites de integración correspondientes al estado base.



# Capítulo 6

## Resultados

Usando la función de prueba (4.1) se realizaron cálculos variacionales para diferentes valores de la distancia internuclear  $R$  alrededor de la posición de equilibrio del estado excitado  $2\sigma_g$  en un campo magnético  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . y  $B = 1 \times 10^9 G$ . En la Tabla 6.1 se muestran los resultados de la minimización para la energía total  $E_T$ ,<sup>1</sup> así como la energía de amarre  $E_b = B/2 - E_T$ <sup>2</sup> y la distancia internuclear de equilibrio  $R_{eq}$ , para el estado  $2\sigma_g$  y para el  $1\sigma_g$  con  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . En la Tabla 6.2 se hace para  $B = 1 \times 10^9 G$ .

- En primer lugar se puede enfatizar que la distancia de equilibrio del estado excitado  $2\sigma_g$  es significativamente más grande que la correspondiente distancia de equilibrio para el estado base  $1\sigma_g$ , y que su energía de amarre es casi tres veces menor que la del estado base.
- Para tener una idea del comportamiento de las energías total  $E_T$ , de amarre  $E_b$ , y de la distancia internuclear de equilibrio  $R_{eq}$  como función del campo magnético comparamos el caso  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . con

---

<sup>1</sup>En éste trabajo consideramos a la energía total del sistema únicamente como la energía electrónica correspondiente al Hamiltoniano (2.2) en la ecuación de Schrödinger  $\hat{H}\psi = E\psi$ . No se consideran la energía vibracional  $E_{vibr.}$  (ver apéndice E) ni la energía relativista  $E_{rel.}$  lo cual es consistente en las comparaciones con otros trabajos.

<sup>2</sup>La energía de amarre  $E_b$  se define como la diferencia entre la energía que tiene el electrón no ligado en el campo magnético y la energía total del sistema

Estado	Fuente	$E_T$ (Ry)	$E_b$ (Ry)	$R_{eq}$ (a.u.)
$1\sigma_g$	Turbiner y López-V.[5]	-0.94991	1.94991	1.752
	Kappes y Schmelcher [8]	-0.94642	1.94642	1.76
$2\sigma_g$	Este trabajo	0.34917	0.65082	6.631
	Kappes y Schmelcher[8]	0.34928	0.65072	6.64

Tabla 6.1: Energía total  $E_T$ , de amarre  $E_b$  y distancia internuclear de equilibrio  $R_{eq}$  para los estados  $1\sigma_g$ (usando la función de prueba (4.2)) y  $2\sigma_g$ (usando la función de prueba (4.1)) del ion  $H_2^+$  en un campo magnético  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . en configuración paralela. El valor del parámetro  $C$  en la Ec. 4.1 es  $3.152243 a.u.$

el caso  $B = 1 \times 10^9 G$ . En el primer caso se obtuvo que al estado  $2\sigma_g$  le corresponde una energía total  $E_T = 0.34917 Ry$ , una energía de amarre  $E_b = 0.65082 Ry$  y una distancia de equilibrio  $R = 6.631 a.u.$  (véase la Tabla 6.1), mientras que para el siguiente de los casos se obtuvo que la energía total  $E_T = -0.121413 Ry$ , la energía de amarre  $E_b = 0.546944 Ry$  y la distancia de equilibrio  $R = 7.55 a.u.$ <sup>3</sup> (véase la Tabla 6.2). Así mismo se puede comparar el caso  $B = 1 \times 10^9 G$ . con el caso  $B = 0$  ( $E_T = -0,34936 Ry$ ,  $E_b = 0,34936 Ry$  y  $R_{eq} = 8,80 a.u$  [8]) de donde estos resultados permiten conjeturar que, de manera similar al estado base, tanto  $E_T$  y  $E_b$  crecen con un incremento del campo magnético mientras que la distancia internuclear disminuye. De hecho este comportamiento se confirma para todo el intervalo de campos magnéticos  $B = 0 - 4,414 \times 10^{13} G$  [14].

<sup>3</sup>Peek y Katriel obtienen para  $B = 1 \times 10^9 G$ . una energía total  $E_T = -0.081824 Ry$ , una energía de amarre  $E_b = 0.507343$  y una distancia de equilibrio  $R = 7.792 a.u.$

Estado	Fuente	$E_T$ (Ry)	$E_b$ (Ry)	$R_{eq}$ (a.u.)
$1\sigma_g$	Turbiner y López-V.[5]	-1.15070	1.57623	1.924
	Peek y Katriel. [15]	-1.15012	1.57565	1.921
$2\sigma_g$	Este trabajo	-0.121413	0.546944	7.55
	Peek y Katriel. [15]	-0.081824	0.507343	7.792

Tabla 6.2: Energía total  $E_T$ , de amarre  $E_b$  y distancia internuclear de equilibrio  $R_{eq}$  para los estados  $1\sigma_g$  (usando la función de prueba (4.2)) y  $2\sigma_g$  (usando la función de prueba (4.1)) del ion  $H_2^+$  en un campo magnético  $B = 1 \times 10^9 G$  en configuración paralela. El valor del parámetro  $C$  en la Ec. 4.1 es  $3.021613 a.u.$

- Comparando los presentes resultados con los de Kappes y Schmelcher [8] (véase la Tabla 6.1) inmediatamente resalta el hecho de que la función de prueba 4.1, que es muy simple con solo 9 parámetros variacionales (no se considera a  $R$  como parámetro variacional), da resultados más precisos que los de la Ref.[8] en donde se ha usado una base de más de 200 orbitales atómicos optimizados. Esta comparación muestra explícitamente que la precisión relativa en la Ref.[8] no excede  $10^{-4}$ . Esto indica una convergencia muy lenta en la expansión en orbitales atómicos.
- Se observa en la Tabla 6.2 que los resultados para  $B = 1 \times 10^9 G$ . obtenidos por este método también son mejores que los presentados por Peek y Katriel [15].
- Tomando en cuenta que en el presente estudio además de los errores numéricos de los cálculos variacionales se tiene un error introducido por el procedimiento de ortogonalización, que se hace con una aproximación del propio estado base, se piensa que la precisión relativa de estos

resultados es alrededor de  $10^{-5}$  tanto en la energía total  $E_T$  como en la energía de amarre  $E_b$ .

A continuación se presentan ordenados en tablas los resultados obtenidos para cada campo magnético a diferentes distancias internucleares.

## 6.1. El caso $B = 2,35 \times 10^9 G$ .

### 6.1.1. Tablas de Resultados

En la Tabla 6.3 se presentan los valores de la distancia internuclear así como los obtenidos para la energía total, la energía de amarre y el parámetro de ortogonalización  $C$  del estado excitado  $2\sigma_g$  del ion  $H_2^+$  en un campo magnético  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . En esta tabla se observa claramente que hay un mínimo para la distancia de equilibrio  $R_{eq} = 6.63161 \text{ a.u.}$  (esta posición se determina interpolando los resultados cercanos al mínimo) con una energía total  $E_T = 0.349179 Ry$  y una energía de amarre  $E_b = 0.650820 Ry$ . También se observa que la energía varía regularmente con  $R$  lo cual se puede ver en la Fig. 6.1



$R(a.u)$	$E_{var}(Ry)$	$E_b (Ry)$	$C(a.u)$
6.3	0.35057264	0.649427	2.749139
6.4	0.34984270	0.650157	2.883660
6.5	0.34938854	0.650611	2.990689
6.6	0.34919145	0.650808	3.114837
6.62	0.34918083	0.650819	3.138364
6.63	0.34917918	0.650820	3.150604
6.63161	0.34917912	0.650820	3.152243
6.64	0.34917989	0.650820	3.162350
6.65	0.34918291	0.650817	3.174179
6.66	0.34918824	0.650811	3.186306
6.7	0.34923250	0.650767	3.230225
6.8	0.34949748	0.650502	3.354580
6.9	0.34996810	0.650031	3.494661
7.0	0.35062768	0.649372	3.626274

Tabla 6.3: Energía variacional  $E_{var}$ , energía de amarre  $E_b$  y parámetro de ortogonalización  $C$  obtenidos mediante la minimización de la energía total para el estado  $2\sigma_g$  en un campo magnético  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . para diferentes distancias internucleares y donde la distancia de equilibrio es  $R_{eq} = 6,63161 a.u.$

### 6.1.2. Curvas de potencial electrónicas

En la Fig.6.1 se presentan las curvas de potencial electrónicas<sup>4</sup> para el estado base  $1\sigma_g$  así como para el estado excitado  $2\sigma_g$  del ion  $H_2^+$ . Esta última está representada en la primera curva por un punto en el lugar que le corresponde de acuerdo a la energía y distancia de equilibrio del mínimo ( $R_{eq}=6.63161$  a.u.,  $E_T=0.34917912$  Ry), la cual se muestra en el recuadro.

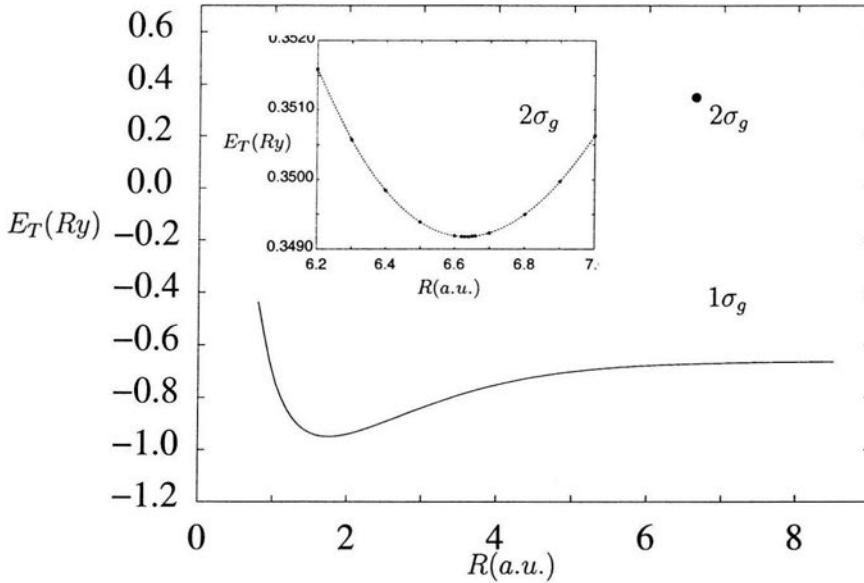


Figura 6.1: Curva de potencial electrónica ( $E_T$  vs  $R$ ) para el estado base  $1\sigma_g$  del ion  $H_2^+$ . En la figura se muestra la posición del mínimo para el estado excitado  $2\sigma_g$  con el símbolo  $\bullet$  que corresponde a  $R_{eq}=6.63161$  a.u. y  $E_T=0.34917912$  Ry. La curva de potencial electrónica correspondiente se muestra ampliada en el recuadro. Nótese la diferencia de escalas para las energías de los estados  $1\sigma_g$  y  $2\sigma_g$ .

<sup>4</sup>Estas gráficas se hicieron con el programa gnuplot ajustando los parámetros con el método de splines.

Es importante mencionar que aunque en la figura se observa que la curva para el estado excitado  $2\sigma_g$  es muy pronunciada, si se comparan las escalas de ambas curvas se observara que esto no es así, pues los dominios de una y otra son muy diferentes; la primera va de 0 a 8 *a.u.* en la distancia de equilibrio y de -1.2 a 0.6 *Ry* en la energía, mientras que la segunda va de 6 a 7 *a.u.* en la distancia de equilibrio y de 0.3490 a 0.3520 *Ry* en la energía. Esto nos indica que la curva para el estado  $2\sigma_g$  es muy plana alrededor del mínimo. La energía vibracional correspondiente a estos estados  $1\sigma_g$  y  $2\sigma_g$  se presenta en el apéndice E.

### 6.1.3. Distribuciones electrónicas

La figura 6.2 muestra la distribución de la densidad electrónica para el estado excitado  $2\sigma_g$  y para el estado base  $1\sigma_g$  del ion  $H_2^+$  en la posición de equilibrio bajo la interacción de un campo magnético  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . Puede verse que la posición con mayor probabilidad para encontrar al electrón en la distribución correspondiente al estado excitado  $2\sigma_g$  se encuentra en la región central de la figura, la cual corresponde al espacio de separación entre los protones, mientras que para el estado base se observan dos máximos relativos de la misma magnitud correspondientes a la probabilidad de encontrar al electrón cerca de cada uno de los centros cargados. Se observa también para el estado excitado que una menor probabilidad de localizar al electrón se encuentra cerca de las partículas (protones) y otra en la cual la probabilidad es nula. Esta última afirmación es más evidente en la siguiente figura en la cual se muestran los contornos de la distribución electrónica.

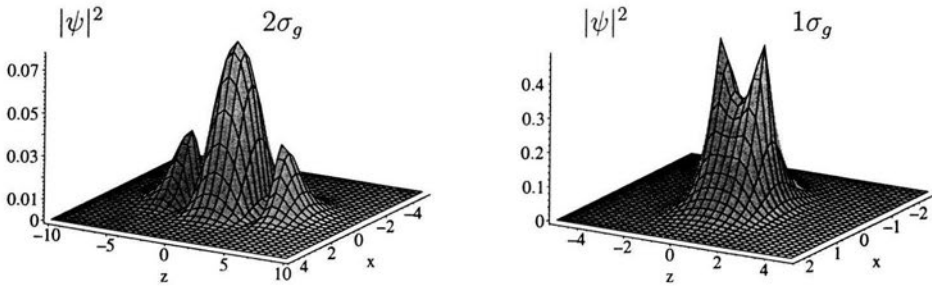


Figura 6.2: Distribución electrónica normalizada  $|\psi(x, y, z)|^2$  con  $y=0$  ( $\rho = x$ ) del estado base  $1\sigma_g$  y del estado excitado  $2\sigma_g$  del ion  $H_2^+$  en la posición de equilibrio  $R_{eq} = 1,752$  a.u., y  $R_{eq} = 6,63161$  a.u. respectivamente en configuración paralela con un campo de intensidad  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . dirigido según el eje  $z$ .

En la figura 6.3 se muestran los contornos de la distribución electrónica del estado excitado  $2\sigma_g$  del ion  $H_2^+$  en un campo magnético de intensidad  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . Se observa que hay una zona en la cual la probabilidad de que el electrón se localice es nula. Esta zona nodal es característica del estado excitado  $2\sigma_g$ .

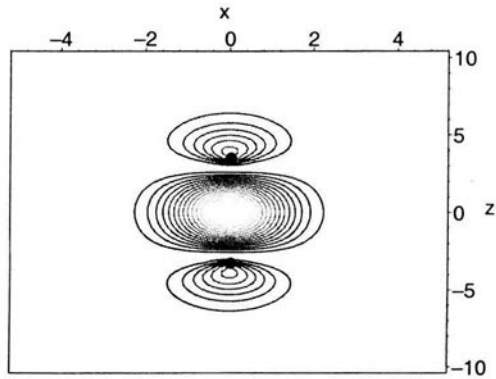


Figura 6.3: Contornos de la distribución electrónica del estado excitado  $2\sigma_g$  del ion  $H_2^+$  en configuración paralela en la posición de equilibrio  $R_{eq} = 6,63161a.u.$  con un campo magnético de intensidad  $B = 2,35 \times 10^9 G$ , dirigido según el eje  $z$ . El símbolo  $\bullet$  indica la posición de los centros cargados.

En la Tabla 6.4 se muestran los valores de la energía variacional  $E_{var}$ , la energía de amarre  $E_b$ , así como los valores de los parámetros variacionales obtenidos para el estado excitado  $2\sigma_g$  del ion  $H_2^+$  bajo un campo magnético de intensidad  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . en función de  $R$ .

$R$ (a.u.)	$E_{var}$ (Ry)	$E_b$ (Ry)	$C$ (a.u.)	A1 $a_0^{-3/2}$	$\alpha_1$ ( $1/B_0 a_0^2$ )	$\beta_1$ ( $1/B_0 a_0^2$ )
6.3	0.35057264	0.649427	2.749139	1.0	0.568610	0.667461
6.4	0.34984270	0.650157	2.883660	1.0	0.569408	0.670820
6.5	0.34938854	0.650611	2.990689	1.0	0.568732	0.676156
6.6	0.34919145	0.650808	3.114837	1.0	0.568759	0.680372
6.62	0.34918083	0.650819	3.138364	1.0	0.568301	0.681575
6.63	0.34917918	0.650818	3.150604	1.0	0.568131	0.682104
6.63161	0.34917912	0.650820	3.152243	1.0	0.568075	0.682247
6.64	0.34917989	0.650820	3.162350	1.0	0.567937	0.682710
6.65	0.34918291	0.650817	3.174179	1.0	0.567750	0.683269
6.66	0.34918824	0.650811	3.186306	1.0	0.567553	0.683797
6.7	0.34923250	0.650767	3.230225	1.0	0.566785	0.685857
6.8	0.34949748	0.650502	3.354580	1.0	0.566485	0.690368
6.9	0.34996810	0.650031	3.494661	1.0	0.565992	0.695243
7.0	0.35062768	0.649372	3.626274	1.0	0.565192	0.700887

Tabla 6.4: Valores de la energía variacional  $E_{var}$ , la energía de amarre  $E_b$  parámetro de ortogonalización  $C$ , así como los valores de los parámetros variacionales para diferentes distancias internucleares para el estado  $2\sigma_g$  del ion  $H_2^+$  en un campo magnético  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . en configuración paralela obtenidos mediante la función de prueba (4.1) y en donde la distancia de equilibrio es  $R_{eq} = 6,63161 a.u.$

$R$ (a.u.)	$A_2$ $a_0^{-3/2}$	$\alpha_2$ $(a_0)^{-1}$	$\beta_2$ $(1/B_0 a_0^2)$	$A_3$ $a_0^{-3/2}$	$\alpha_3$ $(a_0)^{-1}$	$\alpha_4$ $(a_0)^{-1}$	$\beta_3$ $(1/B_0 a_0^2)$
6.3	0.027944	1.123533	1.131087	-0.066584	-0.006275	0.946535	0.705139
6.4	0.026738	1.119163	1.122790	-0.062989	-0.006274	0.946546	0.705302
6.5	0.025554	1.120077	1.118233	-0.059922	-0.006298	0.946525	0.707634
6.6	0.024284	1.120053	1.111289	-0.056698	-0.006298	0.946535	0.707811
6.62	0.024235	1.119856	1.10791	-0.056360	-0.006297	0.946544	0.707942
6.63	0.024200	1.119669	1.106139	-0.056171	-0.006296	0.946549	0.707960
6.63161	0.024197	1.119699	1.106046	-0.056150	-0.006296	0.946553	0.708047
6.64	0.024165	1.119547	1.104736	-0.055988	-0.006296	0.946561	0.708137
6.65	0.024135	1.119395	1.103000	-0.055808	-0.006295	0.946569	0.708217
6.66	0.024109	1.119312	1.101095	-0.055634	-0.006294	0.946576	0.708283
6.7	0.024010	1.118614	1.092877	-0.054951	-0.006293	0.946580	0.708309
6.8	0.022804	1.119994	1.084902	-0.052048	-0.006293	0.946584	0.708324
6.9	0.021641	1.121540	1.077955	-0.049317	-0.006272	0.946662	0.707634
7.0	0.020569	1.122991	1.073633	-0.046815	-0.006260	0.946693	0.706978

Tabla 6.4: Continuación.

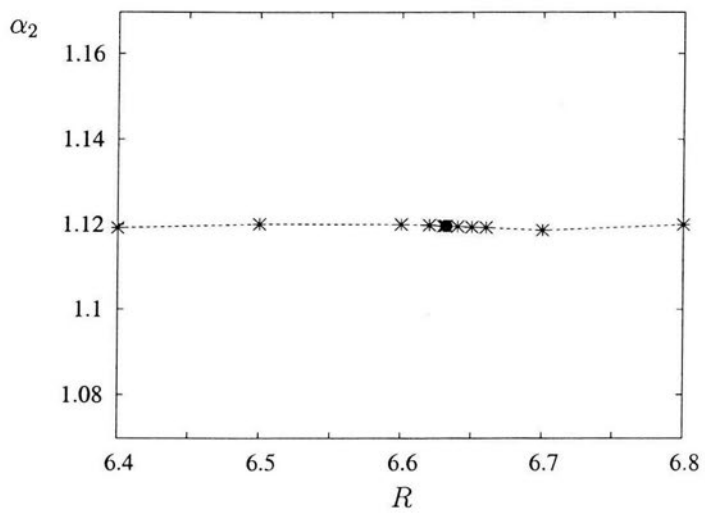
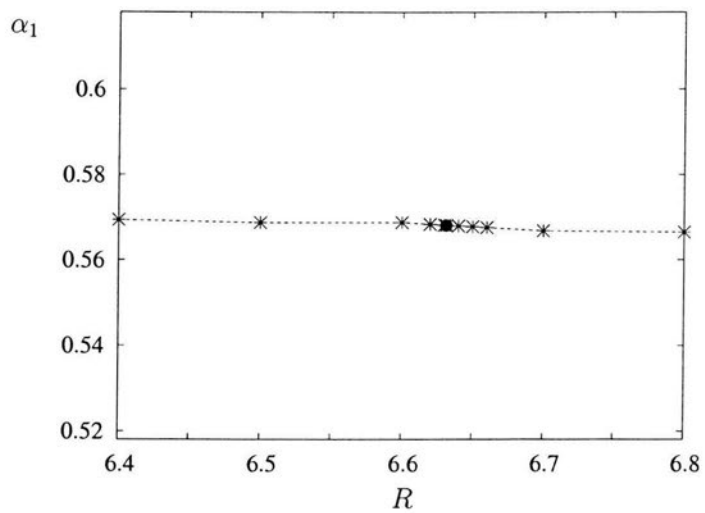
#### 6.1.4. Parámetros Variacionales

En las siguientes cinco paginas se presentan las curvas descritas por los parámetros variacionales de la función de prueba (4.1) encontrados para calcular la energía variacional del estado excitado  $2\sigma_g$  del ion  $H_2^+$  bajo la interacción de un campo magnético constante de intensidad  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . en función de R.

Se puede observar que las curvas varían suavemente dentro del dominio de definición presentado, aun considerando que la escala utilizada es relativamente pequeña. Las gráficas se hicieron tomando como referencia para las ordenadas en cada curva el valor de cada parámetro en el mínimo ( $Par^{min}$ ) y graficando en el intervalo de  $(Par^{min} - \delta)$  a  $(Par^{min} + \delta)$  en donde el valor impuesto a  $\delta$  es de  $\delta = 0.05$ .

Con el procedimiento anterior se amplifican de alguna manera las irregularidades presentes en las curvas, debido a la precisión con la cual se determinan los parámetros variacionales. Sin embargo estas variaciones en los parámetros son consistentes con la precisión elegida para la energía variacional.





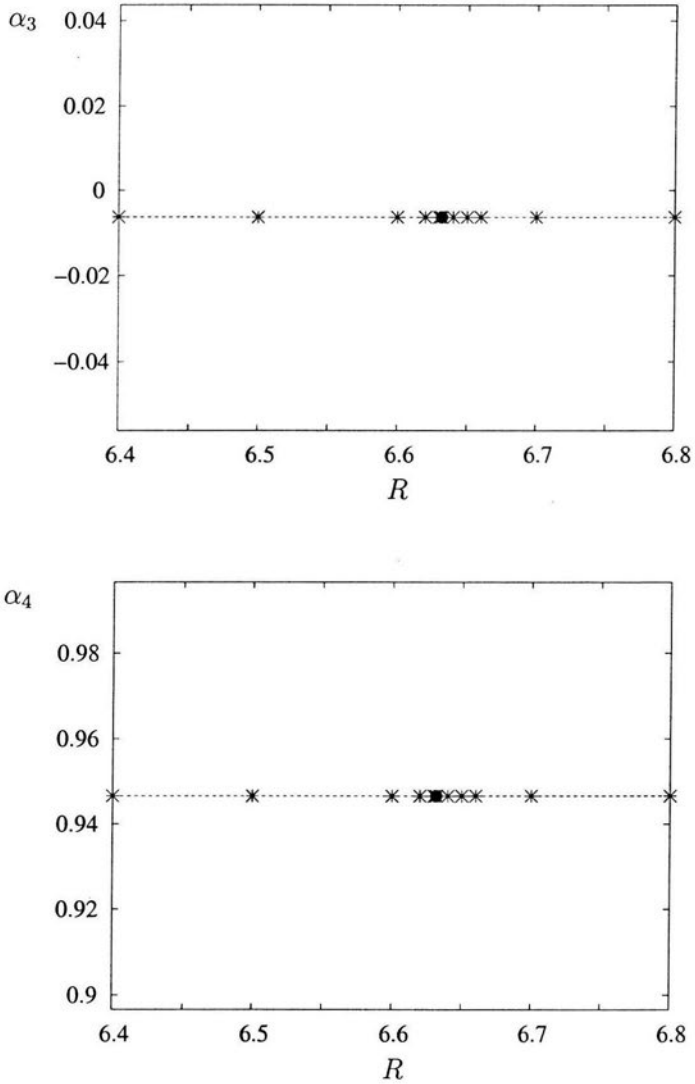


Figura 6.4: Dependencia de los parámetros variacionales  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  de la función de prueba (4.1) con respecto a la distancia internuclear  $R$  (en a.u.) para  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . Los puntos calculados están marcados con un asterisco y la posición del mínimo está indicada con un punto gordo. Las unidades de las  $\alpha$ 's están en  $[a_0]^{-1}$ .

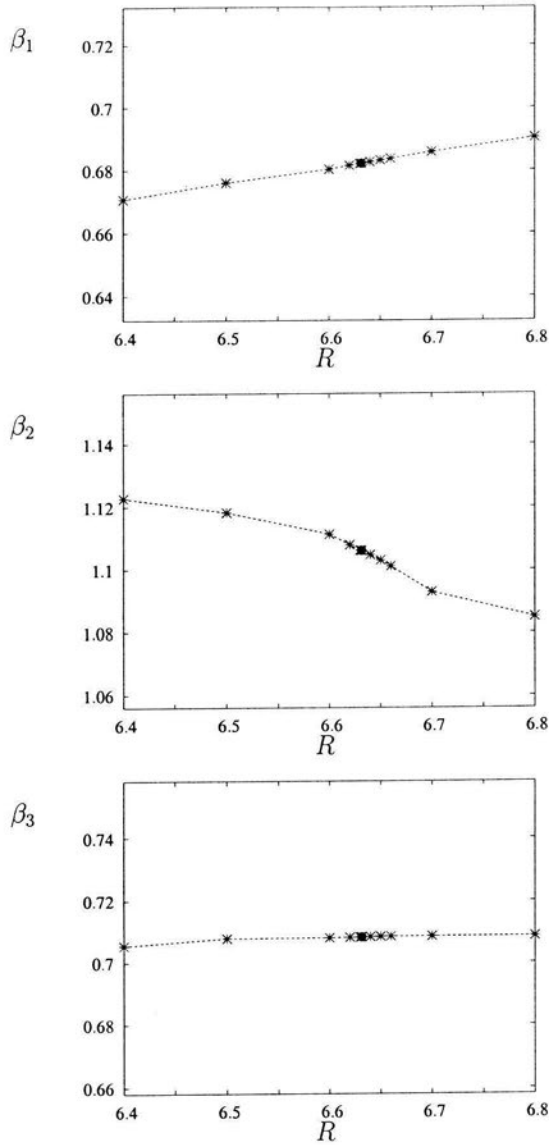


Figura 6.5: Dependencia de los parámetros variacionales  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  de la función de prueba (4.1) para  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . (en unidades  $[B_0]^{-1}[a_0]^{-2}$ ) con respecto de la distancia internuclear  $R$  (en a.u.). Los puntos calculados están marcados con un asterisco y la posición del mínimo está indicada con un punto gordo.

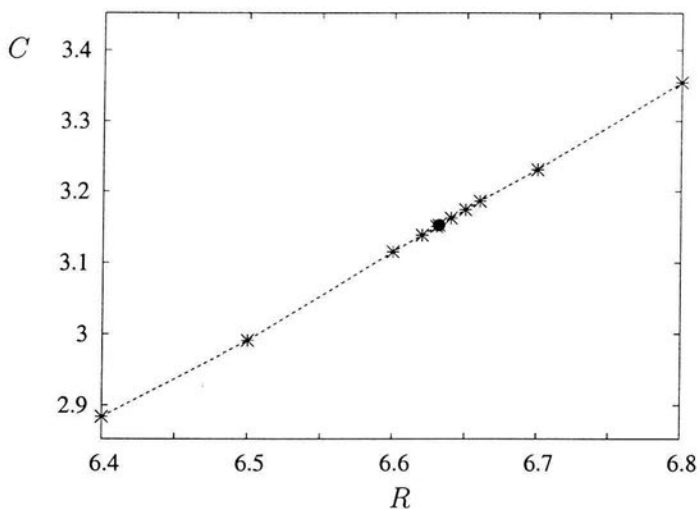


Figura 6.6: Dependencia del parámetro de ortogonalización  $C$  en la función de prueba (4.1) con respecto de la distancia internuclear  $R$  (en a.u.) para un campo magnético de intensidad  $B = 2,35 \times 10^9 G$ . Las unidades del parámetro  $C$  están dadas en  $a_0$ . Los puntos calculados están marcados con un asterisco y la posición del mínimo esta indicada con un punto gordo.

## 6.2. El caso $B = 10^9 G$ .

### 6.2.1. Tablas de Resultados

En la Tabla 6.5 se presentan los valores de la distancia internuclear así como los obtenidos para la energía total, la energía de amarre y el parámetro de ortogonalización  $C$  del estado excitado  $2\sigma_g$  del ion  $H_2^+$  en un campo magnético  $B = 1 \times 10^9 G$ . En esta tabla se observa claramente que hay un mínimo para la distancia de equilibrio  $R = 7.55 a.u.$  con una energía total  $E_T = -0.121413 Ry$  y una energía de amarre  $E_b = 0.546944 Ry$ .

$R(a.u)$	$E_{var}(Ry)$	$E_b (Ry)$	$C(a.u)$
7.4	-0.121168	0.546700	2.763854
7.5	-0.121374	0.546906	2.941146
7.55	-0.121413	0.546944	3.021613
7.6	-0.121404	0.546936	3.158646
7.7	-0.121279	0.546811	3.251877
7.8	-0.121025	0.546557	3.332188
7.9	-0.120647	0.546179	3.445212
8.0	-0.120157	0.545689	3.558147

Tabla 6.5: Valores de la energía variacional  $E_{var}$ , la energía de amarre  $E_b$  y del parámetro de ortogonalización  $C$  para diferentes distancias internucleares para el estado  $2\sigma_g$  del ion  $H_2^+$  en un campo magnético  $B = 10^9 G$  en configuración paralela obtenidos mediante la función de prueba (4.1).

En la Tabla 6.6 se muestran los valores de la energía variacional, la energía de amarre, así como los valores de los parámetros variacionales obtenidos para el estado excitado  $2\sigma_g$  del ion  $H_2^+$  bajo un campo magnético de intensidad  $B = 1 \times 10^9 G$ .

$R$ (a.u.)	$E_{var}$ (Ry)	$E_b$ (Ry)	$C$ (a.u.)	A1 $(a_0)^{-3/2}$	$\alpha_1$ $1/B_0 a_0^2$	$\beta_1$ $1/B_0 a_0^2$
7.4	-0.121168	0.546700	2.763854	1.	0.515030	0.469174
7.5	-0.121374	0.546906	2.941146	1.	0.513931	0.477868
7.55	-0.121413	0.546944	3.021613	1.	0.513393	0.481598
7.6	-0.121404	0.546936	3.158646	1.	0.512528	0.491258
7.7	-0.121279	0.546811	3.251877	1.	0.511118	0.501011
7.8	-0.121025	0.546557	3.332188	1.	0.510118	0.505725
7.9	-0.120647	0.546179	3.445212	1.	0.509158	0.508711
8.0	-0.120157	0.545689	3.558147	1.	0.508081	0.509570

Tabla 6.6: Resultados de la energía variacional  $E_{var}$ , la energía de amarre  $E_b$  parámetro de ortogonalización  $C$ , así como los valores de los parámetros variacionales obtenidos de la minimización para el estado excitado  $2\sigma_g$  del ion  $H_2^+$  en un campo magnético  $B = 10^9 G$  en configuración paralela mediante la función de prueba (4.1) y donde la distancia de equilibrio es  $R_{eq} = 7,55a.u.$

$R$ (a.u.)	A2 $(a_0)^{-3/2}$	$\alpha_2$ $(a_0)^{-1}$	$\beta_2$ $(1/B_0 a_0^2)$	A3 $(a_0)^{-3/2}$	$\alpha_3$ $(a_0)^{-1}$	$\alpha_4$ $(a_0)^{-1}$	$\beta_3$ $(1/B_0 a_0^2)$
7.4	0.002808	0.928031	3.968852	-0.037336	-0.013298	0.832786	0.507266
7.5	0.003687	0.949043	3.070841	-0.036921	-0.012065	0.836169	0.512332
7.55	0.004085	0.957271	2.774841	-0.036721	-0.011428	0.838011	0.512971
7.6	0.004744	0.916877	2.464837	-0.036780	-0.011299	0.837657	0.533956
7.7	0.005454	0.963208	2.008589	-0.035904	-0.011295	0.837667	0.540464
7.8	0.006499	0.940972	1.770494	-0.035478	-0.011204	0.835961	0.558760
7.9	0.007461	0.916910	1.644251	-0.035071	-0.011105	0.834140	0.574765
8.0	0.008139	0.887429	1.465660	-0.034705	-0.011106	0.834075	0.575258

Tabla 6.6: Continuación.

# Capítulo 7

## Conclusión

En la presente tesis se estudió el estado excitado  $2\sigma_g$  del ion molecular  $H_2^+$  en un campo magnético intenso en configuración paralela en el contexto del método variacional. Este trabajo está basado en un criterio físico para la elección de la función de prueba que fue aplicado con mucho éxito al estudio del estado base del mismo ion  $H_2^+$  en todo el intervalo de campos magnéticos en el cual la aproximación no-relativista es válida [5]. Introduciendo un prefactor simple y apropiado multiplicando a la función de prueba del estado base se definió una función de prueba para el estado excitado  $2\sigma_g$ . La introducción de dicho factor asegura la ortogonalidad con el estado base.

Uno de los objetivos del estudio fue evaluar la aplicabilidad del método para el tratamiento de estados excitados por lo que dicho estudio se limitó principalmente al caso del estado excitado  $2\sigma_g$  en un campo magnético de intensidad  $B = 1 \text{ a.u.} = 2,35 \times 10^9 \text{ G}$ , aunque también se realizaron cálculos para un campo magnético de intensidad  $B = 10^9 \text{ G}$  para tener una idea del comportamiento del sistema como función del campo magnético.

Los resultados obtenidos tanto para la energía total  $E_T$  como para la energía de amarre  $E_b$  indican que los cálculos tienen una alta precisión. Esto se refleja en el hecho de que los presentes resultados tienen una mejor precisión que los resultados existentes en la literatura [8, 15]. En particular los resultados obtenidos en la presente tesis son mejores que los obtenidos me-

dian­te métodos tradicionales sofisticados como los del grupo del Instituto de Físico-Química de la Universidad de Heidelberg en Alemania [8] en donde se usó una base de más de 200 orbitales atómicos optimizados. Esta comparación muestra explícitamente que la precisión relativa en la Ref.[8] no excede  $10^{-4}$ . En particular esto indica una convergencia muy lenta en la expansión en orbitales atómicos. Los presentes resultados son cuantitativamente mejores en precisión respecto de los de ellos aún tomando en cuenta que en éste estudio además de los errores numéricos de los cálculos variacionales se tiene un error introducido por el procedimiento de ortogonalización, que se hace con una aproximación del propio estado base. Se cree que la precisión relativa de nuestros resultados es alrededor de  $10^{-5}$  tanto en la energía total  $E_T$  como en la energía de amarre  $E_b$ . También es importante señalar que para los presentes cálculos se requiere de recursos computacionales modestos (PC Pentium III a 450 Mhz) comparados con los recursos utilizados en los métodos tradicionales (véase la Ref. [8]).

Para la obtención de los resultados presentados fue muy importante encontrar una estrategia adecuada de minimización, así como la elección mas apropiada de los límites de integración que nos permitieran obtener una alta precisión tanto en la energía total, así como en la determinación del parámetro de ortogonalidad con el estado base.

Para tener una idea del comportamiento de las energías total  $E_T$  y de amarre  $E_b$ , así como el comportamiento de la distancia de equilibrio  $R_{eq}$  como función del campo magnético  $B$ , se pueden comparar los resultados obtenidos en la presente tesis para los casos  $B = 2,35 \times 10^9 G$ ,  $B = 10^9 G$ , y el caso  $B = 0 G$  tomado de la Ref. [8]. Esto permite conjeturar que, de manera similar al estado base, tanto  $E_T$  y  $E_b$  crecen con un incremento del campo magnético mientras que la distancia internuclear de equilibrio  $R_{eq}$  disminuye. Para poder hacer alguna afirmación mas concreta al respecto se tiene que estudiar por supuesto todo el intervalo del campo magnético. Este estudio esta fuera de los objetivos planteados para la presente tesis.



Finalmente cabe mencionar que aunque la función de prueba utilizada describe bien al sistema en, y cerca de la posición de equilibrio, ésta función de prueba no es adecuada para describir el dominio de distancias internucleares grandes para las cuales aparece el fenómeno de disociación  $H_2^+ \rightarrow H + p$ . La razón de esto reside en el hecho de que en la definición de la función de prueba se ha introducido un prefactor común para las funciones  $\psi_{1,2,3}$  que conforman la función de prueba del estado base. Una manera directa de mejorar esta situación consistirá entonces en la introducción de prefactores diferentes para cada una de estas funciones. Un estudio más completo desde este punto de vista está actualmente en proceso y será publicado posteriormente [14].



# Apéndice A

## El programa Fortran h2+2sg.f

### A.1. Descripción del programa

El programa h2+2sg.f consta de un programa principal (Main) y de las subrutinas FCN, AORTON, AORTOD, EVARN y EVARD. En el programa principal se leen los datos del archivo de entrada que se usaran de los que algunos son: el campo magnético, los límites de integración, la precisión y los parámetros variacionales del estado base. Este programa también inicializa la rutina de minimización MINUIT (CERNLIB) y la ejecuta con el comando call mninit (Pag 3/18 del listado anexo) con los parámetros iniciales y con los comandos indicados en el archivo de entrada.

Mediante la subrutina FCN minuit se calcula la energía variacional obteniendo en primer lugar el parámetro de ortogonalización (Ec. 4.3) con las subrutinas AORTON y AORTOD (Pags 13/18 y 16/18 respectivamente). La subrutina FCN calcula la energía variacional con las rutinas EVARN y EVARD (Pag 8/18 y 11/18 respectivamente). Las rutinas AORTON, AORTOD, EVARN y EVARD utilizan la rutina externa D01FCF (NAG-LIB) para integrar numéricamente( ver figura 5.1).

## A.2. Listado del Programa

A continuación se muestran los archivos de entrada y salida típicos del programa con los parámetros correspondientes a la posición de equilibrio del estado  $2\sigma_g$ , y el listado del programa fortran.

### A.2.1. Archivo de Entrada Típico

```

Printed by
Jul 04, 03 15:22          R6.63161.dat          Page 1/1
Magnetic field Strength in E09 Gauss | (DATA FILE FOR PROGRAM h2+2sg.f)
2.35D0
Number of regions in rho (nrho) nrho+1 limits (NUM / DEN)
3 3
Limits for integration over rho (NUMBER) [in units of R/2]
0.0 1.6 8.7 11.0
Limits for integration over rho (DENOM) [in units of R/2]
0.0 1.6 9.0 11.0
Number of regions in z (nz) nz+1 limits (NUM / DEN)
3 3
Limits for integration over z (NUM)
0.0 0.59 5.0 11.0
Limits for integration over z (DEN)
0.0 0.59 5.0 11.0
Int. Acc. NUM/DEN, Factor, Scale, corr. flg, corr. acc., screen=1/file=0
1.D-08 1.D-08 500.0D0 100.0 1 1.0D-01 1
.....
Parameters for the Ground State:
E0 -0.671548755
R0 6.63161
A10 0.13394754
alpha0(1) 0.509226463
beta0(1) 0.781254385
A20 -0.790987564
alpha0(2) 1.35460238
beta0(3) 0.698948763
A30 1.
alpha0(3) 0.0039691199
alpha0(4) 1.28745215
beta0(5) 0.586252646

SET TITLE
'H2+ excited state parallel conf.'
PARAMETERS
1 'R' 6.63161
2 'A1' 1.
3 'alpha(1)' 0.568075473 0.010 0.0 5.0
4 'beta(1)' 0.682247064 0.010 0.0 5.0
5 'A2' 0.024197656 0.010 -10.0 10.0
6 'alpha(2)' 1.11969966 0.010 0.0 5.0
7 'beta(2)' 1.10604659 0.010 0.0 5.0
8 'A3' -0.0561500672 0.010 -10.0 10.0
9 'alpha(3)' -0.00629680175 0.0001 -1.0 2.0
10 'alpha(4)' 0.946553551 0.010 0.0 2.0
11 'beta(3)' 0.7080479 0.010 0.0 2.0

SHOW FCN
STOP

FIX 3 4 6 7 9 10 11
MINIMIZE
RELEASE 3 4
MINIMIZE
FIX 6 7
MINIMIZE
RELEASE 5 6 7
MINIMIZE
FIX 8 9 10 11
MINIMIZE
RELEASE 3 4 5 6 7
MINIMIZE
RELEASE 3 4 5 6 7 8 9 10 11
MINIMIZE
STOP
Friday July 04, 2003 1/1

```

## A.2.2. Archivo de Resultados Típico

```

Printed by
Jul 04, 03 15:31          R6.63161.out          Page 1/2
*****
This program minimizes the variational Energy for
H2+ in the Parallel Configuration
STATE: 2 sigma_g
psi = (r1 + r2 - A)*Psi0
*****
Magnetic Field Strength: 1. au ( 2.35 B_9 )
LIMITS:
-----
0. 1.6 8.7 11.
0. 1.6 9. 11.
0. 0.59 5. 11.
0. 0.59 5. 11.
-----
EPS: 1.E-08 1.E-08
FACTOR: 500.
MINUIT RELEASE 96.03 INITIALIZED. DIMENSIONS 100/ 50 EPSMAC= 0.89E-15
MINUIT RELEASE 96.03 INITIALIZED. DIMENSIONS 100/ 50 EPSMAC= 0.89E-15
*****
MINUIT DATA BLOCK NO. 1
*****
'H2+ excited state parallel conf.'
*****
PARAMETER DEFINITIONS:
NO. NAME VALUE STEP SIZE LIMITS
1 'R ' 6.6316 constant
2 'A1 ' 1.0000 constant
3 'alpha(1) ' 0.56808 0.10000E-01 0.0000 5.0000
4 'beta(1) ' 0.68225 0.10000E-01 0.0000 5.0000
5 'A2 ' 0.24198E-01 0.10000E-01 -10.0000 10.0000
6 'alpha(2) ' 1.1197 0.10000E-01 0.0000 5.0000
7 'beta(2) ' 1.1060 0.10000E-01 0.0000 5.0000
8 'A3 ' -0.56150E-01 0.10000E-01 -10.0000 10.0000
9 'alpha(3) ' -0.62968E-02 0.10000E-03 -1.0000 2.0000
10 'alpha(4) ' 0.94655 0.10000E-01 0.0000 2.0000
11 'beta(3) ' 0.70805 0.10000E-01 0.0000 2.0000
*****
MINUIT: FIRST CALL TO USER FUNCTION, WITH IFLAG=1
Aortho= 3.15224334
IREG, XNU(IREG), EPS, ACC, IFAIL
-----
1 0.195052E+00 .100E-07 .995E-08 0
2 0.599079E-01 .100E-07 .997E-08 0
3 0.282601E-15 .100E-07 .994E-08 0
4 0.589884E-01 .100E-07 .994E-08 0
5 0.136521E-01 .100E-07 .996E-08 0
6 0.355983E-16 .100E-07 .997E-08 0
7 0.613025E-22 .100E-07 .997E-08 0
8 0.102614E-21 .100E-07 .995E-08 0
9 0.857473E-33 .100E-07 .999E-08 0

```

Jul 04, 03 15:31		R6.63161.out			Printed by
					Page 2/2
IREG,	XDE(IREG),	EPS,	ACC,	IFAIL	
1	0.559848E+00	.100E-07	.986E-08	0	
2	0.173587E+00	.100E-07	.999E-08	0	
3	0.588787E-17	.100E-07	.989E-08	0	
4	0.165165E+00	.100E-07	.996E-08	0	
5	0.396031E-01	.100E-07	.997E-08	0	
6	0.705677E-18	.100E-07	.996E-08	0	
7	0.259741E-21	.100E-07	.986E-08	0	
8	0.155447E-21	.100E-07	.994E-08	0	
9	0.135513E-34	.100E-07	.996E-08	0	
*****					
H2+ First Excited state of gerade parity					
Variational Energy	=	0.34917912 Ry	(	0.17458956 a.u.)	
Binding Energy	=	0.65082088 Ry	(	0.32541044 a.u.)	
Energy Diff. with g.s.	=	1.02072788 Ry	(	0.510363938 a.u.)	
Magnetic Field Strength	=	1. au	(	2.35 x 10 <sup>9</sup> Gauss)	
Evar: Numer	=	0.327600637	Denom	=	0.938202252 Scale = 100.
Variational parameters:					
R	=	6.63161			
A(1)	=	1.			
alpha(1)	=	0.568075473			
beta(1)	=	0.682247064			
A(2)	=	0.024197656			
alpha(2)	=	1.11969966			
beta(2)	=	1.10604659			
A(3)	=	-0.0561500672			
alpha(3)	=	-0.00629680175			
alpha(4)	=	0.946553551			
beta(3)	=	0.7080479			
Aorto	=	3.15224334	orthogonality parameter		
*****					
Calculating Relative Corrections ...					
-----					
Corrections in rho	EPS	ACC	(NUMBER)		
0.377749E-23	0.100000E+00	0.277627E-01			
-----					
Corrections in rho	EPS	ACC	(DENOM)		
0.153720E-24	0.100000E+00	0.165452E-01			
-----					
Corrections in z+	EPS	ACC	(NUMBER)		
0.911530E-53	0.100000E+00	0.759474E-01			
-----					
Corrections in z+	EPS	ACC	(DENOM)		
0.744354E-53	0.100000E+00	0.110524E-01			
-----					
.....MINUIT TERMINATED BY MINUIT COMMAND: STOP					

**A.2.3. El programa FORTRAN h2+2sg.f**

```

Jun 05, 03 13:29          program.f          Page 1/18
c
c Program h2+2sg.f
c Dated: January 21, 2003
c Adapted from program: h2+v99.f (for ground state)
c
c -----
c           H2+ in a magnetic field
c
c           Parallel Configuration
c           version 2003
c
c State: 2sigma_g
c -----
c
c USAGE: h2+2sg.e < h2+2sg.dat > h2+2sg.out &
c
c --- This program minimizes the energy of the excited state
c      2 sigma_g of the molecular ion H2+ in a magnetic field
c      in Parallel Configuration
c
c LIBRARIES:
c
c --- MINUIT from CERN-lib (Minimization)
c
c --- D01FCF NAG-lib INTEGRATION SUBROUTINE
c
c PROGRAM MAIN
c EXPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
c CHARACTER*10 PNAM(1)
c .. COMMON BLOCK FOR INPUT DATA ...
c COMMON / XINPUT1 / xB,EPSin, EPSid, FCT, EPSC
c COMMON / XINPUT2 / RLN(5), RLD(5), ZLN(10), ZLD(10),
c $ EPRNM(20), EPEN(20)
c COMMON / XINPUT3 / nrhoN, nrhoD, nzN, nzD, icorr
c ...COMMON BLOCKS GROUND STATE PARAMETERS
c COMMON /PARM0/ EOGS, CA0(3), alpha0(4), beta0(3)
c COMMON /SCALE/ FSCALE
c EXTERNAL FUNCTION FOR MINUIT MINIMIZATION
c EXTERNAL FCN
c EXECUTABLE STATEMENTS .....
c
c READING DATA
c
c read(5,*)           ! Magnetic Field strenght
c read(5,*)xB         ! -> xB (proper units)
c read(5,*)nrhoN, nrhoD ! Number of regions in rho (NUM / DEN)
c read(5,*)
c read(5,*)RLN(ir, ir=1,nrhoN+1) ! rho Num limits
c read(5,*)
c read(5,*)RLD(ir, ir=1,nrhoD+1) ! rho Den limits
c read(5,*)
c read(5,*)nzN, nzD     ! Number of regions in z (NUM / DEN)
c read(5,*)
c read(5,*)ZLN(ir, ir=1,nzN+1) ! z Num limits
c read(5,*)
c read(5,*)ZLD(ir, ir=1,nzD+1) ! z Den limits
c read(5,*)
c read(5,*)EPSin, EPSid, FCT, FSCALE, icorr, epsc, nscreen
c
c READING PARAMETERS FOR GROUND STATE AT POINT RO
c
c read(5,*)
c read(5,*)
c read(5,*)PNAM(1),EOGS
c read(5,*)PNAM(1),RO
c read(5,*)PNAM(1),CA0(1)
c read(5,*)PNAM(1),alpha0(1)
c read(5,*)PNAM(1),beta0(1)
c read(5,*)PNAM(1),CA0(2)
c read(5,*)PNAM(1),alpha0(2)

```

Thursday June 05, 2003

program.f

Printed by

```

Jun 05, 03 13:29          program.f          Page 2/18
c
c read(5,*)PNAM(1),beta0(2)
c read(5,*)PNAM(1),CA0(3)
c read(5,*)PNAM(1),alpha0(3)
c read(5,*)PNAM(1),alpha0(4)
c read(5,*)PNAM(1),beta0(3)
c read(5,*)
c read(5,*)
c
c units=2.35D0      ! Our units (Proper definition of Ry)
c xB=Bx/units      ! Units conversion for B
c                  ! B in units of Bo=1/2.35
c
c if(nscreen.eq.0)then
c open(unit=6,file='minuit.out',status='unknown')
c end if
c
c write(6,*)
c write(6,*)'-----'
c write(6,*)'This program minimizes the variational Energy for '
c write(6,*)' H2+ in the Parallel Configuration '
c write(6,*)' STATE: 2 sigma_g '
c write(6,*)' psi=(1+2-A)*Psi0 '
c write(6,*)'-----'
c write(6,*)
c write(6,*)'Magnetic Field Strength', xB, ' au (' ,xB, ' B_9)'
c write(6,*)
c write(6,*)
c
c write(*,*)'LIMITS:'
c write(*,*)'-----'
c write(*,*)
c write(*,*) (RLN(ir, ir=1,nrhoN+1) ! rho Num limits
c write(*,*)
c write(*,*) (RLD(ir, ir=1,nrhoD+1) ! rho Den limits
c write(*,*)
c write(*,*) (ZLN(ir, ir=1,nzN+1) ! z Num limits
c write(*,*)
c write(*,*) (ZLD(ir, ir=1,nzD+1) ! z Den limits
c write(*,*)
c write(*,*)'-----'
c write(*,*)
c write(*,*)'EPS:', EPSin, EPSid
c write(*,*)'FACTOR:',FCT
c write(*,*)
c
c "FLAT" DISTRIBUTION FOR INTEGRATIONS (SAME ACCURACY)
c FOR ALL SUBINTERVALS
c
c DO in= 1, 20 ! max regions = 20
c EPRNM(in) = EPSin
c EPEN(in) = EPSid
c END DO
c
c 5001 format(1x,5(F10.5,2x))
c 5002 format(1x,4(F10.5,2x))
c 5003 format(1x,2(F10.5,2x))
c
c -----
c Initializing Minuit
c (see MINUIT manual for details)
c Establishing unit numbers for data input/output
c -----
c ird=5 ! Fortran Unit number for reading
c iwr=6 ! Fortran Unit number for writing
c isav=7 ! Fortran Unit number for saving
c call minnit(ird,iwr,isav)
c -----
c
c
c

```

1/9





```

Jun 05, 03 13:29          program.f          Page 5/18
C
DO Iz = 1,nzN
DO Irho = 1,nrhoN
  IREG = IREG+1
  EPS = EPNUM(IREG)
C
  NUMERATOR LIMITS (1)= rho, (2)= z
  ANUM(1) = RLN(Irho)
  BNUM(1) = RLN(Irho+1)
  ANUM(2) = ZLN(Iz)*RS
  BNUM(2) = ZLN(Iz+1)*RS
C
  MINPTS = 0
  IFAIL = 1
  FINVN = 0.0D0
  XNU(IREG) = 0.0D0
C
CALL D01FCF (NDIM, ANUM, BNUM, MINPTS, MAXPTS, EVARN, EPS, ACC, LENWRK,
+ WRKSTR, FINVN, IFAIL)
C
XNU(IREG)=FINVN
C
if(icorr.eq.1)then
write(*,5004)IREG,XNU(IREG),EPS,ACC,IFAIL
end if
5004 format(1x,14,2x,E12.6,2x,2(E8.3,2x),1x,12)
C
enernu = enernu + XNU(IREG)
C
  END DO
write(*,*)
END DO
C
END NUMERATOR CALCULATION
.....
*****
VARIATIONAL ENERGY DENOMINATOR
*****
C
if(icorr.eq.1)then
write(*,*)
write(*,*)IREG, XDE(IREG), EPS, ACC, IFAIL'
write(*,*)
end if
C
enerde=0.0D0
IREG = 0
C
DO Iz=1,nzD
DO Irho=1,nrhoD
  IREG=IREG+1
  EPS = EPDEN(IREG)
C
  LIMITS FOR THE DENOMINATOR
  ADEN(1) = RLD(Irho)
  BDEN(1) = RLD(Irho+1)
  ADEN(2) = ZLD(Iz)*RS
  BDEN(2) = ZLD(Iz+1)*RS
C
  MINPTS = 0
  IFAIL = 1
  FINVD = 0.0D0
C
CALL D01FCF (NDIM, ADEN, BDEN, MINPTS, MAXPTS, EVARD, EPS, ACC, LENWRK,
+ WRKSTR, FINVD, IFAIL)
C

```

```

Jun 05, 03 13:29          program.f          Page 6/18
XDE(IREG)=FINVD
if(icorr.eq.1)then
write(*,5004)IREG,XDE(IREG),EPS,ACC,IFAIL
end if
C
enerde = enerde + XDE(IREG)
C
  END DO
write(*,*)
  END DO
C
END DENOMINATOR CALCULATION
.....
*****
FVAL = enernu/enerde
.....
C
write(*,*)
write(*,*)
write(*,*) .....
write(*,*) H2+ First Excited state of gerade parity'
write(*,*)
write(*,*) Variational Energy =', FVAL, ' Ry ( ', FVAL/2.D0
$, ' au.)'
write(*,*) Binding Energy =', xB-FVAL, ' Ry ( ',
$(xB-FVAL)/2.D0, ' au.)'
write(*,*) Energy Diff. with g.s. =', FVAL - EOGS,
$, ' Ry ( ', (FVAL-EOGS)/2.D0, ' au.)'
write(*,*) Magnetic Field Strength =', xB, ' au ( ', xB*2.35D0,
$ x 10^9 Gauss)'
write(*,*)
write(*,*) ' Evar Numer =', enernu, ' Denom =', enerde, ' Scale =',
SFSCALE
write(*,*)
write(*,*) Variational parameters:
write(*,*) R =', R
if(CA(1).ne.0.D0)then
write(*,*) A(1) =',CA(1)
write(*,*) alpha(1) =',alpha(1)
write(*,*) beta(1) =',beta(1)
end if
if(CA(2).ne.0.D0)then
write(*,*) A(2) =',CA(2)
write(*,*) alpha(2) =',alpha(2)
write(*,*) beta(2) =',beta(2)
end if
if(CA(3).ne.0.D0)then
write(*,*) A(3) =',CA(3)
write(*,*) alpha(3) =',alpha(3)
write(*,*) alpha(4) =',alpha(4)
write(*,*) beta(3) =',beta(3)
end if
write(*,*) 'Aorto =',Aorto, ' orthogonality parameter'
write(*,*) .....
write(*,*)
C
.....
CORRECTIONS
.....
C
if(icorr.eq.1)then
write(*,*) Calculating Relative Corrections ...'
write(*,*)
write(*,*)

```

```

Jun 05, 03 13:29                program.f                Page 7/18
c
1) DeltaRHO NUMER
   ANUM(1) = RLN(nrhoN+1)
   BNUM(1) = 2.0D0*RLN(nrhoN+1)
   ANUM(2) = ZLN(1)*RS
   BNUM(2) = ZLN(nzn+1)*RS
   EPS = EPSC
   MINPTS = 0
   IFAIL = 1
   FINV = 0.0D0
CALL DO1FCF (NDIM, ANUM, BNUM, MINPTS, MAXPTS, EVARN, EPS, ACC, LENWRK,
+ WRKSTR, FINV, IFAIL)
write(*,*)
write(*,*) 'Corrections in rho EPS ACC (NUMER) '
write(*,5005)FINV/enernu, EPS, ACC

c
c
c
2) DeltaRHO DENOM
   ADEN(1) = RLD(nrhoD+1)
   BDEN(1) = 2.0D0*RLD(nrhoD+1)
   ADEN(2) = ZLD(1)*RS
   BDEN(2) = ZLD(nzd+1)*RS
   EPS = EPSC
   MINPTS = 0
   IFAIL = 1
   FINV = 0.0D0
CALL DO1FCF (NDIM, ADEN, BDEN, MINPTS, MAXPTS, EVARD, EPS, ACC, LENWRK,
+ WRKSTR, FINV, IFAIL)
write(*,*)
write(*,*) 'Corrections in rho EPS ACC (DENOM) '
write(*,5005)FINV/enerde, EPS, ACC

c
c
c
3) DeltaZ+ NUMER
   ANUM(1) = RLN(1)
   BNUM(1) = RLN(nrhoN+1)
   ANUM(2) = ZLN(nzn+1)*RS
   BNUM(2) = 2.0D0*ZLN(nzn+1)*RS
   EPS = EPSC
   MINPTS = 0
   IFAIL = 1
   FINV = 0.0D0
CALL DO1FCF (NDIM, ANUM, BNUM, MINPTS, MAXPTS, EVARN, EPS, ACC, LENWRK,
+ WRKSTR, FINV, IFAIL)
write(*,*)
write(*,*) 'Corrections in z+ EPS ACC (NUMER) '
write(*,5005)FINV/enernu, EPS, ACC

c
c
c
4) DeltaZ+ DENOM
   ADEN(1) = RLD(1)
   BDEN(1) = RLD(nrhoD+1)
   ADEN(2) = ZLD(nzd+1)*RS
   BDEN(2) = 2.0D0*ZLD(nzd+1)*RS
   EPS = EPSC
   MINPTS = 0
   IFAIL = 1
   FINV = 0.0D0
CALL DO1FCF (NDIM, ADEN, BDEN, MINPTS, MAXPTS, EVARD, EPS, ACC, LENWRK,
+ WRKSTR, FINV, IFAIL)
write(*,*)
write(*,*) 'Corrections in z+ EPS ACC (DENOM) '
write(*,5005)FINV/enerde, EPS, ACC

c
c
c
write(*,*) :-----
write(*,*) :-----
end if

```

Thursday June 05, 2003

program.f

```

Jun 05, 03 13:29                program.f                Page 8/18
c
5005 format(4x,3(E12.6,2x))
c
c ***** END CORRECTIONS *****
c
c RETURN
c END
c *****
c                               END FCN
c
c
c
c *****
c                               ENERGY NUMERATOR
c
c SUBROUTINE EVARN(NDIM, XN)
c
c *****
c H2+ Molecular Ion in a Magnetic Field (Excited State)
c Parallel Configuration
c *****
c
c This SUBROUTINE calculates the INTEGRAND of the ENERGY NUMERATOR
c for the first electronic excited state of H2+ in a magnetic
c field.
c
c NOTES
c
c -- Parallel Configuration
c -- Integration cylindrical coordinates: rhoe and ze
c -- Subroutine to be used by the NAG integration routine
c DO1FCF NAG-lib
c
c DOUBLE PRECISION FUNCTION EVARN(NDIM, XN)
c IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
c ... ELECTRON COORDINATES (INTEGRATION VARIABLES) ...
c DIMENSION XN(NDIM)
c XN(1)=rhoe XN(2)=ze PARALLEL CONF. = CYLINDRICAL SYM.
c ... POSITION OF CENTERS
c DIMENSION RC(2,3)
c ... DISTANCES FROM ELECTRON TO EACH CENTER
c DIMENSION F_(4)
c ... COMMON BLOCKS WAVE FUNCTIONS PARAMETERS
c COMMON / PARM / B, R, Aorto, CA(3), alpha(4), beta(3)
c ... COMMON BLOCK FOR ABBREVIATIONS
c COMMON / ABBR / B2, SQRB, FCTR, sigma
c COMMON / SCALE / FSCALE
c ... Intrinsic Functions ...
c INTRINSIC DSQRT, DEXP, DCOS
c
c
c EVARD = 0.0D0
c
c ELECTRON CYLINDRICAL COORDINATES (PARALLEL CONFIGURATION)
c rhoe = XN(1)
c ze = XN(2)
c rhoe2 = rhoe*rhoe
c
c
c Position of Each Center (with respect to the origin in
c between the line connecting both centers)
c Cartesian coordinates
c
c CONFIGURATION:

```

4/9



```

Jun 05, 03 13:29          program.f          Page 11/18
$ * 2.D0*alpha(3)*alpha(4)*xln2 +
$ B*beta(3)*(alpha(3)*rhoe2/r_(1) + alpha(4)*rhoe2/r_(2)) -
$ 2.D0*(alpha(3)/r_(1) + alpha(4)/r_(2))
C
VW32a = E03+B*B*beta(3)**2*rhoe2/4.D0D
$ * 2.D0*alpha(3)*alpha(4)*xln2 +
$ B*beta(3)*(alpha(4)*rhoe2/r_(1) + alpha(3)*rhoe2/r_(2)) -
$ 2.D0*(alpha(4)/r_(1) + alpha(3)/r_(2))
C
Additional terms
VW3b = -2.0D0*( (alpha(3)+alpha(4))*(1.D0*xln2) +
$ B*beta(3)*rhoe2*(1./r_(1)+1./r_(2))/2.) +
$ 2.D0*(1./r_(1)+1./r_(2))
C
VW31 = VW31a + VW3b
VW32 = VW32a + VW3b
C
Energy Numerator
.....
EVARNO=Psi0*(FF**2*(V*Psi0 - VV1a*psi1 - VW21a*psi21 -
$ VW22a*psi22 - VW31a*psi31 - VW32a*psi32))
C
EVARN1 = -Psi0*FF*(
$ VW1b*psi1 + VW2b*(psi21+psi22) + VW3b*(psi31+psi32))
C
EVARN = (EVARNO+EVARN1)*rhoe*FSCALE
.....
RETURN
END          ! NUMERATOR
C
.....
ENERGY DENOMINATOR
.....
SUBROUTINE EVARD(NDIM,XD)
Time-stamp: <1999-08-12 11:32:35 vieyra>
C
H2+ Molecular Ion in a Magnetic Field (Excited State)
.....
This SUBROUTINE calculates the INTEGRAND of the ENERGY
DENOMINATOR for the first excited state of H2+
C
NOTES
-- Parallel Configuration
-- Integration cylindrical coordinates: rhoe and ze
-- Subroutine to be used by the NAG integration routine
D01PCF NAG-lib
C
DOUBLE PRECISION FUNCTION EVARD(NDIM,XD)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
... ELECTRON COORDINATES (INTEGRATION VARIABLES)...
XD(1)=rhoe XD(2)=ze PARALLEL CONF. = CYLINDRICAL SYM.
DIMENSION XD(NDIM)
... POSITION OF CENTERS
DIMENSION RC(2,3)
... DISTANCES FROM ELECTRON TO EACH CENTER
DIMENSION r_(4)

```

Thursday June 05, 2003

```

Jun 05, 03 13:29          program.f          Page 12/18
C
...COMMON BLOCKS WAVE FUNCTIONS PARAMETERS
COMMON / PARM / B, R, Aorto, CA(3), alpha(4), beta(3)
C
...COMMON BLOCK FOR ABBREVIATIONS
COMMON / ABBR / B2, SQRB, FCTR, sigma
COMMON / SCALE / FSCALE
... Intrinsic Functions ..
INTRINSIC          DSQRT, DEXP, DCOS
C
EVAR = 0.0D0
C
ELECTRON CYLINDRICAL COORDINATES (PARALLEL CONFIGURATION)
rhoe = XD(1)
ze = XD(2)
rhoe2 = rhoe*rhoe
C
Position of Each Center (with respect to the origin in
between the line connecting both centers)
Cartesian coordinates
C
CONFIGURATION:
2 CENTERS IN A LINE PARALLEL TO THE MAGNETIC FIELD LINE
ALONG THE Z AXIS
C
RC(1,3) = R/2
RC(2,3) = -R/2
C
DO IC=1,2 ! Parallel Configuration
r_(IC)=DSQRT( rhoe2 +(ze-RC(IC,3))**2 )
END DO
C
Trial Wave Functions definition
-----
C
NOTE: FIRST WE NEED TO KNOW THE VALUE OF THE PARAMETER "A"
THIS CAN BE DONE BY USING THE ORTHOGONALITY
CONDITION BETWEEN THE GROUND STATE AND THE FIRST
EXCITED STATE. "A" is denoted as 'Aorto'
Calculated using routines AORTON and AORTOD
.....
Prefactor for the Excited State: f = (r1+r2-A)
-----
FF = ( r_(1) + r_(2) - AORTO )
C
AORTO is calculated before calling Denominator
see function FCNE
C
(I) "Heitler-London" trial function
psi1 = 0.0D0
phi1 = alpha(1)*( r_(1) + r_(2) ) + beta(1)*B*rhoe2/4.D0
if(phi1.lt.FCTR) psi1 = CA(1)*DEXP(-phi1)
-----
C
(II) "Hund-Mulliken" trial function
psi2 = 0.0D0
psi21 = 0.0D0
psi22 = 0.0D0
C
phi21 = alpha(2)*r_(1) + beta(2)*B*rhoe2/4.D0
if(phi21.lt.FCTR) psi21 = CA(2)*DEXP(-phi21)
C

```

program.f

6/9



```

Jun 05, 03 13:29          program.f          Page 15/18
.....
      Psi0 = psi1*psi2*psi3 ! Corresponding to the Excited State
.....
(2) Psi0 WITH THE PARAMETERS FOR THE GROUND STATE
.....
(1) "Heitler-London" trial function
psi01 = 0.000
phi01 = alpha0(1)*( r_(1) + r_(2) ) + beta0(1)*B*rhoe2/4.D0
if(phi01.lt.FCTR) psi01= CA0(1)*DEXP(-phi01)
-----
(II) "Hund-Mulliken" trial function
psi02 = 0.000
psi021 = 0.000
psi022 = 0.000
phi021 = alpha0(2)*r_(1) + beta0(2)*B*rhoe2/4.D0
if(phi021.lt.FCTR) psi021= CA0(2)*DEXP(-phi021)
phi022 = alpha0(2)*r_(2) + beta0(2)*B*rhoe2/4.D0
if(phi022.lt.FCTR) psi022= CA0(2)*DEXP(-phi022)
psi02 = psi021 + psi022
-----
(III) "Guillemin-Zener" trial function
psi03 = 0.000
psi031 = 0.000
psi032 = 0.000
phi031 = alpha0(3)*r_(1) + alpha0(4)*r_(2) +
$ beta0(3)*B*rhoe2/4.D0
if(phi031.lt.FCTR) psi031= CA0(3)*DEXP(-phi031)
phi032 = alpha0(4)*r_(1) + alpha0(3)*r_(2) +
$ beta0(3)*B*rhoe2/4.D0
if(phi032.lt.FCTR) psi032= CA0(3)*DEXP(-phi032)
psi03 = psi031 + psi032
-----
      Psi00 = psi01*psi02*psi03 ! For the Ground State
.....
Aorto Numerator
.....
      AORTON = Psi00*(r_(1)+r_(2))*Psi0*rhoe
.....
      RETURN
      END
.....
      AORTO DENOMINATOR
.....

```

Thursday June 05, 2003

program.f

```

Jun 05, 03 13:29          program.f          Page 16/18
C
C
C      DOUBLE PRECISION FUNCTION AORTOD (NDIM,XD)
C      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C      ...ELECTRON COORDINATES (INTEGRATION VARIABLES).. CENTERS
C      DOUBLE PRECISION XD(NDIM), RC(2,3)
C      ...DISTANCES FROM ELECTRON TO EACH CENTER (local)
C      DIMENSION r_(2), rO_(2), rho2_(2)
C      ...COMMON BLOCKS WAVE FUNCTIONS PARAMETERS
C      COMMON / PARM / B, R, Aorto, CA(3), alpha(4), beta(3)
C      ...COMMON BLOCKS GROUND STATE PARAMETERS
C      COMMON /PARMO/ EDGS, CA0(3), alpha0(4), beta0(3)
C      ...COMMON BLOCK FOR ABBREVIATIONS
C      COMMON / ABBR / B2, SORB, FCTR, sigma
C      .. Intrinsic Functions ..
C      INTRINSIC      DSQRT, DEXP, DCOS, DBIN
C      .. Executable statements ...
C
C      Electron cylindrical coordinates (variables of integration XM(i) )
C      rhoe = XD(1)
C      ze = XD(2)
C
C      rhoe2 = rhoe*rhoe
C
C      Position of Each Center (with respect to the origin in
C      between the line connecting both centers)
C      Cartesian coordinates
C
C      CONFIGURATION:
C      2 CENTERS IN A LINE PARALLEL TO THE MAGNETIC FIELD LINE
C      ALONG THE Z AXIS
C
C      RC(1,3)= R/2
C      RC(2,3)=-R/2
C
C      Distances form the electron to the centers: r_(IC)
C
C      DO IC=1,2
C      for the excited state wave function
C      r_(IC)=DSQRT(rhoe2 + (ze-RC(IC,3))**2 )
C      for the ground state wave function
C      rO_(IC)=r_(IC)
C      END DO
C
C      -----
C      Trial Wave Functions definition
C      -----
C
C      (1) Psi0 WITH THE PARAMETERS FOR THE EXCITED STATE
C      -----
C
C      (II) "Heitler-London" trial function
C      psi1 = 0.000
C      phil = alpha(1)*( r_(1) + r_(2) ) + beta(1)*B*rhoe2/4.D0
C      if(phil.lt.FCTR) psi1= CA(1)*DEXP(-phil)
C      -----
C
C      (II) "Hund-Mulliken" trial function
C      psi2 = 0.000
C      psi21 = 0.000
C      psi22 = 0.000
C
C      phi21 = alpha(2)*r_(1) + beta(2)*B*rhoe2/4.D0
C      if(phi21.lt.FCTR) psi21= CA(2)*DEXP(-phi21)
C
C      phi22 = alpha(2)*r_(2) + beta(2)*B*rhoe2/4.D0
C      if(phi22.lt.FCTR) psi22= CA(2)*DEXP(-phi22)

```

8/9

```

Jun 05, 03 13:29                program.f                Page 17/18
c
c      psi2 = psi21 + psi22
c
c-----
c      (III) *Guillemin-Zener* trial function
c      psi3 = 0.0D0
c      psi31 = 0.0D0
c      psi32 = 0.0D0
c
c      phi31 = alpha(3)*r_(1) + alpha(4)*r_(2) +
c      $ beta(3)*B*rhoe2/4.D0
c      if(phi31.lt.FCTR) psi31= CA(3)*DEXP(-phi31)
c
c      phi32 = alpha(4)*r_(1) + alpha(3)*r_(2) +
c      $ beta(3)*B*rhoe2/4.D0
c      if(phi32.lt.FCTR) psi32= CA(3)*DEXP(-phi32)
c
c      psi3 = psi31 + psi32
c
c-----
c
c      .....
c      Psi0 = psi1+psi2+psi3 ! Corresponding to the Excited State
c      .....
c
c      (2) Psi0 WITH THE PARAMETERS FOR THE GROUND STATE
c      .....
c
c      (I) *Heitler-London* trial function
c      psi01 = 0.0D0
c      phi01 = alpha0(1)*( r_(1) + r_(2) ) + beta0(1)*B*rhoe2/4.D0
c      if(phi01.lt.FCTR) psi01= CA0(1)*DEXP(-phi01)
c
c-----
c
c      (II) *Hund-Mulliken* trial function
c      psi02 = 0.0D0
c      psi021 = 0.0D0
c      psi022 = 0.0D0
c
c      phi021 = alpha0(2)*r_(1) + beta0(2)*B*rhoe2/4.D0
c      if(phi021.lt.FCTR) psi021= CA0(2)*DEXP(-phi021)
c
c      phi022 = alpha0(2)*r_(2) + beta0(2)*B*rhoe2/4.D0
c      if(phi022.lt.FCTR) psi022= CA0(2)*DEXP(-phi022)
c
c      psi02 = psi021 + psi022
c
c-----
c
c      (III) *Guillemin-Zener* trial function
c      psi03 = 0.0D0
c      psi031 = 0.0D0
c      psi032 = 0.0D0
c
c      phi031 = alpha0(3)*r_(1) + alpha0(4)*r_(2) +
c      $ beta0(3)*B*rhoe2/4.D0
c      if(phi031.lt.FCTR) psi031= CA0(3)*DEXP(-phi031)
c
c      phi032 = alpha0(4)*r_(1) + alpha0(3)*r_(2) +
c      $ beta0(3)*B*rhoe2/4.D0
c      if(phi032.lt.FCTR) psi032= CA0(3)*DEXP(-phi032)
c
c      psi03 = psi031 + psi032
c
c-----

```

```

Jun 05, 03 13:29                program.f                Page 18/18
c
c      .....
c      Psi00 = psi01+psi02+psi03 ! For the Ground State
c      .....
c
c      Aorto Denominator
c
c      .....
c      AORTOD = Psi00*Psi0*rhoe
c      .....
c
c      RETURN
c      END                                ! DENOMINATOR AORTO

```



# Apéndice B

## Funciones Hidrogenoides

En el presente apéndice se describen brevemente las funciones de onda del átomo de Hidrógeno.

La ecuación de Schrödinger no relativista para un átomo hidrogenoide de carga nuclear  $Z$  en unidades atómicas es <sup>1</sup> :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}\right)\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (\text{B.1})$$

La solución de esta ecuación en coordenadas esféricas se puede encontrar utilizando el método de separación de variables:

$$\Psi_{n,l,m}(r) = R_{n,l}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (\text{B.2})$$

donde  $n = 1, 2, \dots$ , es el número cuántico principal,  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$  es el momento angular y  $m$ , el número cuántico magnético, es la proyección de  $l$  sobre un eje seleccionado arbitrariamente, (normalmente el eje  $z$ );  $m$  toma los valores  $m = l, l-1, \dots, -l$ . Las funciones  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  son los armónicos esféricos y  $R_{n,l}(r)$  es una solución de la ecuación radial:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \frac{Z}{r} \right\} R_l(r) = ER_l(r) \quad (\text{B.3})$$

---

<sup>1</sup>En la aproximación de Born - Oppenheimer de orden cero se considera a la masa del protón como  $m_{proton} = \infty$ .

cuyas soluciones son:

$$R_{n,l}(r) = -\left(\frac{2Z}{a_0 n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \left[\frac{2Zr}{na_0}\right]^l e^{Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

siendo

$$L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

los polinomios asociados de Laguerre, según la convención usada en Landau [9].

Las energías de los niveles están dadas por:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{a_0 n^2},$$

donde  $n = 1, 2, \dots$  y  $a_0$  es el radio de Bohr que se define como

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 5,29 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Se puede ver que cuando  $n = 1$  y  $Z = 1$ , entonces  $E_1$  que es la energía más baja es

$$E_1 = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} = -13,6 \text{ eV} \equiv -1 \text{ Ry.}$$

En unidades atómicas  $e = a_0 = 1$  y la energía del estado base es por tanto  $E_1 = -\frac{1}{2}$  a.u.

Estado	$nlm$	Función de Onda
$1s_0$	100	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
$2s_0$	200	$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
$2p_0$	210	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta$
$2p_{\pm}$	$21 \pm 1$	$\mp \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$

Tabla B.1: Primeras funciones hidrogenoides.



# Apéndice C

## Orbitales de Landau

En esta parte se determinaran los niveles de energía de una partícula cargada en un campo magnético homogéneo de intensidad  $B$  constante en la dirección  $z$ <sup>1</sup>.

Para ésto se considera que la carga de la partícula es  $q = -e$  y que la norma sea la simétrica o circular  $\bar{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0)$  pues reproduce a  $\bar{B} = (0, 0, B)^2$ . El Hamiltoniano del sistema esta dado por

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p} + \frac{q}{c}\hat{A})^2.$$

Desarrollando con las consideraciones anteriores se tiene que:

$$\hat{p} + \frac{e}{c}\hat{A} = \left[ -i\hbar\nabla_x + \frac{e}{c}\left(-\frac{B}{2}y\right), -i\hbar\nabla_y + \frac{e}{c}\frac{B}{2}x, -i\hbar\nabla_z \right],$$

entonces

$$\left(\hat{p} + \frac{e}{c}\hat{A}\right)^2 = \hat{p}^2 + \frac{eB}{c}(xp_y - yp_x) + \frac{e^2B^2}{4c^2}\rho^2,$$

---

<sup>1</sup>Clásicamente el movimiento que ésta partícula corresponde al desplazamiento de una partícula moviéndose en hélice en dirección del eje  $z$  con radio, energía y frecuencia rotacional constantes dadas por:  $\rho = m_e v / (eB)$ ,  $E = e^2 B^2 \rho^2 / 2m_e$ ,  $\omega_B = eB / m_e$  respectivamente.

<sup>2</sup>Este problema se resuelve más fácilmente en la norma de Landau en donde es muy claro que el problema es equivalente al de un oscilador armónico (véase [9]).

donde  $\rho^2 = x^2 + y^2$ . Entonces se obtiene

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + \frac{eB}{2m_e c} \hat{l}_z + \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} \rho^2. \quad (\text{C.1})$$

Como  $[\hat{H}, \hat{l}_z]=0$ , entonces  $\psi = e^{im\varphi}$  es eigenfunción de  $\hat{l}_z$  y de  $\hat{H}$ , es decir

$$\hat{l}_z \psi = m\hbar \psi,$$

pues

$$\begin{aligned} \hat{l}_z e^{im\varphi} &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{im\varphi}, \\ &= \hbar m e^{im\varphi}, \end{aligned}$$

con eigenvalores  $\hbar m$  y  $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$  lo cual refleja la simetría axial del problema.

Escribiendo el Hamiltoniano en coordenadas cilíndricas se tiene

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + \frac{eB}{2m_e c} \hat{l}_z \psi + \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} \rho^2 \psi = E\psi.$$

Suponiendo que la función solución se puede separar en estas coordenadas; entonces  $\psi$ , que es eigenfunción de  $\hat{l}_z$  se puede escribir como:

$$\psi = e^{im\varphi} R(\rho) \mathcal{Z}(z),$$

de donde

$$\hat{l}_z \psi = m\hbar \psi, \quad (\text{C.2})$$

además

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = -m^2 \psi. \quad (\text{C.3})$$

Sustituyendo en el Hamiltoniano a (C.2) y (C.3) se tiene que:

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \right) - \frac{m^2}{\rho^2} \psi + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + \frac{eB}{2m_e c} m\hbar \psi + \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} \rho^2 \psi = E\psi.$$

Dividiendo todo por

$$\psi = e^{im\varphi} R(\rho) \mathcal{Z}(z),$$

se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{1}{R\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial R}{\partial \rho} \right) - \frac{m^2}{\rho^2} + \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial z^2} \right] + \frac{eB}{2m_e c} m \hbar + \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} \rho^2 = E. \quad (\text{C.4})$$

Multiplicando a (C.4) por  $-\frac{2m_e}{\hbar^2}$  se llega a:

$$\frac{1}{R\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial R}{\partial \rho} \right) - \frac{m^2}{\rho^2} + \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial z^2} - \frac{eB}{\hbar c} m - \frac{e^2 B^2}{4\hbar^2 c^2} \rho^2 = -\frac{2m_e}{\hbar^2} E.$$

Definiendo  $\epsilon = -\frac{2m_e}{\hbar^2} E + \frac{eB}{\hbar c} m$  y reordenando

$$\frac{1}{R\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial R}{\partial \rho} \right) - \frac{m^2}{\rho^2} - \frac{e^2 B^2}{4\hbar^2 c^2} \rho^2 + \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial z^2} = \epsilon. \quad (\text{C.5})$$

Se puede ver que en la ecuación (C.5) se han agrupado los términos de acuerdo a sus dependencias, respecto de  $\rho$  y  $z$ , por lo que se puede separar en dos ecuaciones de la forma:

$$\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial z^2} = \epsilon_z, \quad (\text{C.6})$$

$$\frac{1}{R\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial R}{\partial \rho} \right) - \frac{m^2}{\rho^2} - \frac{e^2 B^2}{4\hbar^2 c^2} \rho^2 = \epsilon_\rho, \quad (\text{C.7})$$

donde  $\epsilon_z$  y  $\epsilon_\rho$  son constantes de separación y cumplen con:

$$\epsilon = \epsilon_z + \epsilon_\rho$$

Al analizar la ecuación (C.6) se puede ver que la solución de esta ecuación es de la forma

$$\mathcal{Z} = A e^{\pm i k_z z}$$

y su segunda derivada

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \mathcal{Z} = -k_z^2 \mathcal{Z}$$

por lo que

$$-k_z^2 \mathcal{Z} - \epsilon_z \mathcal{Z} = 0$$

de donde

$$-k_z^2 = \epsilon_z$$

entonces la solución es:

$$\mathcal{Z}(z) = Ae^{ik_z z}.$$

Como se puede ver, esta función corresponde a una función de onda de una partícula libre moviéndose en la dirección  $z$  con momento  $p_z = \hbar k_z$ .

Ahora analizando la solución a la ecuación (C.7)

$$\frac{1}{R\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial R}{\partial \rho} \right) - \frac{m^2}{\rho^2} - \frac{e^2 B^2}{4\hbar^2 c^2} \rho^2 = \epsilon + k_z^2,$$

la cual se puede escribir como

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} R + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} R - \frac{e^2 B^2 \rho^2}{4c^2 \hbar^2} R + \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} E - \frac{eBm}{c\hbar} - k_z^2 \right) R = 0,$$

haciendo el cambio de variable

$$\chi = \sqrt{\frac{eB}{2\hbar c}} \rho$$

y escribiendo

$$\lambda = \frac{4m_e c}{eB\hbar} \left( E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} \right) - 2m \quad (\text{C.8})$$

se puede reescribir la ecuación como:

$$\frac{d^2}{d\chi^2} R + \frac{1}{\chi} \frac{dR}{d\chi} - \frac{m^2}{\chi^2} R - \chi^2 R + \lambda R = 0. \quad (\text{C.9})$$

Ahora bien, el comportamiento de  $R(\chi)$  en infinito ( $\chi \rightarrow \infty \Rightarrow \rho \rightarrow \infty$ ) se determina a partir de

$$\frac{d^2 R}{d\chi^2} - \chi^2 R \approx 0$$



que se obtiene de C.9 despreciando los términos proporcionales a  $\frac{1}{\chi}$  y  $\frac{1}{\chi^2}$ , y su solución es de la forma:

$$R(\chi) \sim e^{-\chi^2/2}.$$

Por otra parte, cerca de  $\chi=0$  se tiene que

$$\frac{d^2 R}{d\chi^2} + \frac{1}{\chi} \frac{dR}{d\chi} - \frac{m^2}{\chi^2} R \approx 0,$$

con una solución de la forma:

$$R(\chi) \sim \chi^{|m|}.$$

De lo anterior se puede escribir la solución de la ecuación (C.9) en la siguiente forma:

$$R(\chi) = \chi^{|m|} e^{-\chi^2/2} G(\chi). \quad (\text{C.10})$$

En la expresión (C.10) hay que determinar la ecuación diferencial para  $G(\chi)$  la cual se obtiene substituyendo (C.10) en (C.9):

$$\frac{d^2 G}{d\chi^2} + \left( \frac{2|m|+1}{\chi} - 2\chi \right) \frac{dG}{d\chi} + (\lambda - 2 - 2|m|)G = 0.$$

Haciendo ahora el cambio de variable  $y=\chi^2$ , la ecuación toma la forma

$$\frac{d^2 G}{dy^2} + \left( \frac{|m|+1}{y} - 1 \right) \frac{dG}{dy} + \frac{\lambda - 2 - 2|m|}{4y} G = 0,$$

que es la ecuación diferencial asociada de Laguerre,<sup>3</sup> donde  $G(\chi) = L_n^{|m|}(y)$  con  $L_n^{|m|}(y)$  los polinomios asociados de Laguerre, obteniendo así como solución general

$$\psi(r)_{n,m} = \chi^{|m|} e^{-\chi^2/2} L_n^{|m|}(\chi^2) e^{im\varphi} e^{ikz}. \quad (\text{C.11})$$

La condición para los eigenvalores es

$$\frac{1}{4}\lambda - \frac{1+|m|}{2} = n$$

---

<sup>3</sup> $xL_n'' + (1-x)L_n' + nL_n = 0$  con  $L_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n} x^n e^{-x}$

con  $n=0,1,2,\dots$ , lo cual implica que los niveles de energía están dados por (véase C.8)

$$E_n^{(m)} = \frac{\hbar e B}{m_e c} (n_r + 1/2) + \frac{e B \hbar}{2 m_e c} (|m| + m) + E_z.$$

En esta última expresión el término  $E_z = -\frac{\hbar^2 k_z^2}{2 m_e}$  corresponde a la energía cinética de movimiento libre paralelo al eje  $z$ . Por otra parte, para un valor  $m$  dado, el término  $\frac{e B \hbar}{2 m_e c} (|m| + m)$  es una constante al igual que  $\epsilon_z$ , y por lo tanto sólo cambian el nivel de referencia<sup>4</sup>. Esto significa que los niveles de energía  $E_n$  corresponden a los niveles de energía de un oscilador armónico lineal (niveles de Landau) cuya frecuencia es

$$\omega_B = \frac{e B}{m_e c},$$

llamada *frecuencia ciclotrónica*. El espaciamento entre los niveles de Landau (o la energía ciclotrónica) es por lo tanto

$$\hbar \omega_B = \frac{\hbar e B}{m_e c}.$$

De la función  $\psi(r)_{n,m} = \chi^{|m|} e^{-\chi^2/2} L_n^{(|m|)}(\chi^2) e^{im\varphi} e^{ikz}$  se observa que cuando  $n_r = m = 0$  se obtiene:

$$\psi(r)_{0,0} = e^{-\chi^2/2} e^{ikz}$$

En ésta  $e^{ikz}$  es el movimiento en el eje  $z$ , y  $e^{-\chi^2/2}$  corresponde al nivel más bajo de Landau usado en las funciones de prueba propuestas en (4.2) con  $\chi = \sqrt{\frac{eB}{2\hbar c}} \rho$ .

---

<sup>4</sup>Cuando el valor de  $m$  es menor que cero el término  $\frac{eB\hbar}{2m_e c} (|m| + m)$  se hace cero, esto indica que todos los estados con  $m$  menor que cero están degenerados y esta degeneración es infinita.

# Apéndice D

## Unidades Atómicas

En física atómica es usual introducir ciertas unidades llamadas unidades atómicas (a.u. por ser siglas en ingles) debido a su gran utilidad. En estas unidades, el radio de la órbita del electrón en el estado base del átomo de hidrógeno es tomado como la unidad de longitud y se denota como  $a_0$  con  $a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{m_e e^2} = 5,29 \times 10^{-11} \text{m}$ . Análogamente la masa del electrón  $m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{kg}$  es considerada como la unidad de masa, mientras que  $\hbar = 1,054 \times 10^{-34} \text{Js}$  se considera como la unidad de momento angular.

Para completar este sistema de unidades, se toma a la magnitud absoluta de la carga electrónica del electrón ( $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{C}$ ) como la unidad de carga y la permitividad en el vacío como  $\epsilon_0 = 1/4\pi$ .

Por lo tanto en unidades atómicas  $m = \hbar = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ .

En éstas unidades la energía más baja del átomo de hidrógeno, es decir para  $n = 1$  es:

$$E_1 = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0},$$

si  $e=1$  y  $a_0=1$  entonces  $E_1 = -\frac{1}{2} \text{a.u.}$  Las unidades atómicas para la energía se llaman Hartrees, aunque también es usual trabajar en Ry,

$$1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Ry}, \quad (1 \text{ Ry} = 13,6 \text{ eV}).$$



# Apéndice E

## Energía vibracional

Con la curva de potencial electrónica podemos evaluar fácilmente la energía vibracional mas baja en la aproximación armónica. Esta energía vibracional corresponde al movimiento longitudinal de los protones a lo largo del eje internuclear. Esto se hace aproximando la curva de potencial electrónica alrededor de la posición de equilibrio  $R_{eq}$  por un potencial armónico de la forma

$$V_{arm} = E_0 + \frac{1}{2}K(R - R_{eq})^2 = E_0 + \frac{1}{2}\mu\omega_R^2(R - R_{eq})^2,$$

en donde  $K = \left. \frac{d^2 E_{var}}{dR^2} \right|_{R_{eq}}$ , de manera que la frecuencia de oscilación esta dada por

$$\omega_R = \sqrt{\left. \frac{1}{\mu} \frac{d^2 E_{var}}{dR^2} \right|_{R_{eq}}}$$

con  $\mu = m_p/2$  la masa reducida de los dos protones, con ésto la energía de vibración mas baja es

$$E_0^{vib} = \frac{1}{2}\hbar\omega_R.$$

En unidades atómicas

$$E_0^{vib} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \text{ (a.u.)} = \sqrt{\frac{K}{\mu}} \text{ (Ry)} .$$

Para la curva correspondiente al estado  $2\sigma_g$  encontramos que  $K = 0,01186124$  y por lo tanto  $E_0^{vib}(2\sigma_g) = 0,00359$  Ry, mientras que para el estado base  $1\sigma_g$ , realizando un cálculo similar, obtenemos  $E_0^{vib}(1\sigma_g) = 0,01401$  Ry. Esto nos indica que la curva de potencial electrónica para el estado  $2\sigma_g$  es mucho mas plana cerca del mínimo que la correspondiente curva de potencial electrónica para el estado base  $1\sigma_g$ .

# Bibliografía

- [1] W. Becker and G. Pavlov, *Pulsars and Isolated Neutron Stars* en *The Century of Space Science*, Eds. J. Bleeker, J. Geiss and Martin Huber, Kluwer Academic Publishers, 2001
- [2] B.B. Kadomtsev and V.S. Kudryavtsev, 'Matter in a Superstrong Magnetic Field', *Pis'ma ZhETF* **13**, 15, 61 (1971);  
*Sov. Phys. - JETP Lett.* **13**, 9, 42 (1971) (English Translation);  
*ZhETF* **62**, 144 (1972); *Sov. Phys. - JETP* **35**, 76 (1972) (English Translation).
- [3] M. Ruderman, 'Matter in Superstrong Magnetic Fields: The Surface of a Neutron Star', *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1306 (1971);  
In IAU Symp. **53**, *Physics of Dense Matter*, (ed. by C.J. Hansen, Dordrecht: Reidel, p. 117, 1974).
- [4] D. Sanwal et al, 'Discovery of absorption features in the X-ray spectrum of an isolated neutron star', *ApJL*, **574**, L61 (2002), (astro-ph/0206195);  
K. Mori and C.J. Hailey, 'X-Ray spectroscopy of the isolated neutron star 1E1207.4-5209: Atmospheric composition and equation of state', (astro-ph/0301161).
- [5] A.V. Turbinger and J.C. López Vieyra, ' $H_2^+$  molecular ion in a strong magnetic field: Ground State', *Phys. Rev. A* **68**, 012504, (2003).

- [6] A. Turbiner, J.-C. Lopez and U. Solis H., ' $H_3^{++}$  can exist in strong magnetic field', *Pis'ma v ZhETF* **69**, 800-805 (1999); *JETP Letters* **69**, 844-850 (1999) (English Translation);  
J.C. Lopez V. and A. Turbiner, 'One-electron linear systems in strong magnetic field' *Phys.Rev.* **A62**, 022510 (2000), (astro-ph/9911535);
- [7] J.C. Lopez V. and A. Turbiner, ' $H_3^{++}$  in a strong magnetic field: triangular configuration', *Phys.Rev.* **A66(2)**, 023409 (2002), (astro-ph/0202596).  
J.C. López Vieyra, ' $H_3^{(2+)}$  in a strong magnetic field: triangular configuration' *Rev.Mex.Fis.* **46**, 309 (2000).
- [8] U. Kappes and P. Schmelcher, 'Electronic bond structure of the  $H_2^+$  ion in a strong magnetic field: A study of the parallel configuration' *Phys. Rev.* **A51**, 4542 (1995).
- [9] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon Press (Oxford - New York - Toronto - Sydney - Paris - Frankfurt), 1977.
- [10] J.C. Lopez V., P.O. Hess and A. Turbiner, ' $H_2^+$  in strong magnetic field: A variational study', *Phys.Rev.* **A56**, 4496 (1997), (astro-ph/9707050).
- [11] L. Pauling and E.B. Wilson, 'Introduction to Quantum Mechanics', McGraw-Hill International Editions, Physics Series, 1935
- [12] CERN Program Library Long Writeup D506. MINUIT. *Function Minimization and Error Analysis* Reference Manual, Version 94.1, F. James, CERN Geneva, Switzerland (1994-1998).  
Dirección en internet: <http://wwwinfo.cern.ch/asdoc/minuit/minmain.html>
- [13] NAG Fortran Library Mark 19.  
Dirección en internet: <http://www.nag.com/doc/inun/fl19.html>



- [14] A.V. Turbiner and J.C. López Vieyra, 'The  $H_2^+$  molecular ion in a strong magnetic field. Lowest excited states', (enviado a *Phys. Rev. A* ).
- [15] J.M. Peek and J. Katriel, 'Hydrogen molecular ion in a high magnetic field', *Phys. Rev. A* **21**, 413 (1980).