



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS**

**Puntos críticos de sistemas moleculares  
Coulombianos**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS ( FÍSICA )**

**P R E S E N T A :**

**HÉCTOR JAVIER MEDEL COBAXIN**



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

TUTOR: DR. ALEXANDER TURBINER ROSENBAUM  
COMITÉ TUTOR: DR. JUAN CARLOS LÓPEZ VIEYRA,  
DR. DANY PIERRE PAGE ROLLINET

2011



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.

# Resumen

Por medio de un estudio variacional, y usando funciones de prueba de pocos parámetros, siguiendo un criterio de adecuación física, consideramos algunos sistemas Coulombianos de varios centros de carga  $Z$ , infinitamente masivos, y uno o dos electrones:  $(Z, e)$ ,  $(2Z, e)$ ,  $(3Z, e)$ ,  $(4Z, e)$ ,  $(2Z, e, e)$ ,  $(3Z, e, e)$ . Se muestra que físicamente, desde el marco de la mecánica cuántica no-relativista, las cargas enteras  $Z = 1, 2, \dots$  no juegan un papel especial ni en la energía ni en la distancia de equilibrio de un sistema, y no nos da una indicación de la cuantización de la carga.

Por definición, una carga crítica  $Z_{cr}$ , para un sistema Coulombiano  $(nZ, e)$  o  $(nZ, e, e)$ , es una carga que separa el dominio de existencia de estados ligados del dominio de estados no-ligados (del continuo). Para todos los casos mencionados, las cargas críticas  $Z_{cr}$ , así como sus configuraciones geométricas óptimas, fueron encontradas. Para todos los sistemas estudiados se obtuvo una indicación de una singularidad del tipo raíz cuadrada en el comportamiento de la energía cercano a la carga crítica en  $Z = Z_{cr}$ .

Además, para mostrar la validez del método variacional usado (con funciones de prueba de pocos parámetros usando un criterio de adecuación física), se hace un estudio de los estados base de los iones moleculares  $H_3^{++}$  y  $H_3^+$  en la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero.

Para el caso del ion molecular  $H_3^{++}$  se muestra que no existe en la forma de un triángulo equilátero. Se muestra que una optimización de un total de quince parámetros da resultados variacionales, de la energía del electrón, más bajos que los que se pueden obtener con métodos estándar de química cuántica.

Para el caso del ion molecular  $H_3^+$  se muestra que tres simples funciones de prueba de 7,  $(7 + 3)$  y 10 parámetros dan, subsecuentemente, la mejor energía del estado base, en la aproximación de Born-Oppenheimer, comparada con funciones de prueba de muchos parámetros. Estas funciones incluyen la correlación electrónica en la forma exponencial  $\sim \exp(\gamma r_{12})$ , donde  $\gamma$  es un parámetro variacional.

# Summary

By means of the variational method, and using few-parametric trial functions following a criterion of physical adequacy, we consider some Coulomb systems of several infinitely massive centers of charge  $Z$  and one-two electrons:  $(Z, e)$ ,  $(2Z, e)$ ,  $(3Z, e)$ ,  $(4Z, e)$ ,  $(2Z, e, e)$ ,  $(3Z, e, e)$ . It is shown that, in the frame on non-relativistic quantum mechanics, the physical integer charges  $Z = 1, 2, \dots$  do not play a special role in total energy and equilibrium distance of a system giving no indication to a charge quantization.

By definition, a critical charge  $Z_{cr}$  for a given Coulomb system  $(nZ, e)$  or  $(nZ, e, e)$  is a charge which separates a domain of the existence of bound states from a domain of unbound ones (continuum). For all above-mentioned systems critical charges  $Z_{cr}$  as well as equilibrium geometrical configurations are found. For all studied systems there was obtained an indication to a square-root singularity at  $Z = Z_{cr}$ .

In addition, in order to show the validity of our specific variational approach (with few-parametric trial functions following a criterion of physical adequacy), a study of the ground state of molecular ions  $H_3^{++}$  and  $H_3^+$  is made, at zero order Born-Oppenheimer approximation.

For the case of molecular ion  $H_3^{++}$ , it is shown that does not exist in a form of the equilateral triangle. It is shown that a optimization of a total of fifteen parameters gives consistently lower variational results for the electronic energy than can be obtained with standard methods of quantum chemistry.

For the case of molecular ion  $H_3^+$ , it is shown that three simple 7-, (7 + 3)-, 10-parametric trial functions provide subsequently the most accurate approximation for the Born-Oppenheimer ground state energy among several-parametric trial functions. These trial functions include the electronic correlation in the exponential form  $\sim \exp(\gamma r_{12})$ , where  $\gamma$  is a variational parameter.

*A*

*mi mamá, mi hermana, y mi familia*

# Agradecimientos

Quiero agradecer especialmente al Dr. Alexander Turbiner Rosenbaum por haberme ofrecido realizar este trabajo y su guía durante la realización de la misma. También, le agradezco su apoyo y el haberse tomado tiempo para enseñarme tanto en el sentido académico como personal durante todos estos años. Gracias por todo.

De manera especial quiero agradecer al Dr. Juan Carlos López Vieyra por toda su ayuda. Gracias por sus enseñanzas y paciencia.

A mis sinodales, el Dr. Nicolais Guevara, el Dr. Julio Herrera, el Dr. Ilya Kaplan, el Dr. Juan Carlos López V., el Dr. Julio Martinell, el Dr. Antonmaría Minzoni y el Dr. Alexander Turbiner. A todos gracias por sus comentarios y sugerencias sobre este trabajo que ayudaron a enriquecerlo.

También quiero agradecer a Dimitri Turbiner por toda su ayuda y apoyo en la adaptación de nuevas rutinas, en el lenguaje de programación C++, para el programa de minimización de la energía de los sistemas estudiados.

Al personal de cómputo del Instituto de Ciencias Nucleares, Enrique Palacios y Luciano Díaz, por toda su ayuda en la parte técnica.

Quiero agradecer al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, por su hospitalidad y apoyo durante todo el tiempo de mis estudios ahí; al Posgrado en Ciencias Físicas de la UNAM. A la gran institución que es la Universidad Nacional Autónoma de México por acogerme durante tanto tiempo y darme tantas enseñanzas.

A CONACyT, por la beca 219360/2076 que me otorgó durante los estudios de doctorado. También al apoyo del proyecto de CONACyT 58962-F para la culminación de este trabajo. Además al Posgrado en Ciencias Físicas de la UNAM por su apoyo económico mediante el Programa de Apoyo a Estudiantes de Posgrado (PAEP).

**Especialmente quiero agradecer a:**

A mi madre Rocío del Carmen Cobaxin Vázquez, gracias por su amor, ejemplo, enseñanzas, apoyo, sacrificio y esfuerzo. A mi padre José Luis Medel Amador. A mi hermana Carla por su apoyo, por su sacrificio y amor. Han dado mucho para que yo haya llegado hasta aquí. Gracias por todo, son mi motivación e inspiración.

A toda mi familia. A mi abuelita María Antonia, a mi tía Cruz y a mi tío Toño por todo su apoyo durante todo el tiempo que he estado estudiando.

A Isela por todo su apoyo, amistad y cariño; por aguantarme tanto tiempo. A su familia que me adoptó como un hijo.

A Eunice por su amor y su apoyo en esta etapa.

A todos quienes me ayudaron durante todo este tiempo. A todos mis amigos.

# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
Definición de Cargas Críticas . . . . .	4
El Método Variacional . . . . .	7
Funciones de Prueba y Criterio de Elección . . . . .	11
Técnica Computacional . . . . .	12
Estrategia de minimización . . . . .	14
Unidades atómicas . . . . .	16
Objetivo . . . . .	16
<b>1. Ion Molecular <math>H_3^{++}</math></b>	
<b>(No existencia)</b>	<b>18</b>
1.1. Consideraciones Generales . . . . .	18
1.2. Funciones de Prueba . . . . .	19
1.3. Resultados . . . . .	21
<b>2. Cargas Críticas de Sistemas Moleculares de un Electrón</b>	<b>25</b>
2.1. Cargas Críticas . . . . .	25
2.2. Sistema $(2Z, e)$ . . . . .	27
2.2.1. Consideraciones Generales . . . . .	27
2.2.2. Funciones de Prueba . . . . .	27
2.2.3. Puntos Críticos de $(2Z, e)$ . . . . .	29
2.2.4. Estabilidad Global . . . . .	38
2.3. Sistema $(3Z, e)$ . . . . .	44
2.3.1. Consideraciones Generales . . . . .	44
2.3.2. Estabilidad Geométrica . . . . .	44
2.3.3. Funciones de Prueba . . . . .	50
2.3.4. Puntos Críticos de $(3Z, e)$ . . . . .	54
2.4. Sistema $(4Z, e)$ . . . . .	64



2.4.1.	Consideraciones Generales . . . . .	64
2.4.2.	Funciones de Prueba . . . . .	65
2.4.3.	Puntos Críticos de $(4Z, e)$ . . . . .	66
2.5.	Sistema $(5Z, e)$ . . . . .	76
2.5.1.	Consideraciones Generales . . . . .	76
2.5.2.	Funciones de Prueba . . . . .	77
2.5.3.	Puntos Críticos de $(5Z, e)$ . . . . .	77
<b>3.</b>	<b>Cargas Críticas de Sistemas Moleculares de dos Electrones</b>	<b>85</b>
3.1.	Sistema $(2Z, e, e)$ . . . . .	85
3.1.1.	Consideraciones Generales . . . . .	85
3.1.2.	Funciones de Prueba . . . . .	86
3.1.3.	Puntos Críticos de $(2Z, e, e)$ . . . . .	86
3.2.	Sistema $(3Z, e, e)$ . . . . .	92
3.2.1.	Consideraciones Generales . . . . .	92
3.2.2.	Funciones de Prueba . . . . .	93
3.2.3.	Puntos Críticos de $(3Z, e, e)$ . . . . .	93
<b>4.</b>	<b>Ion Molecular <math>H_3^+</math></b>	<b>99</b>
4.1.	Consideraciones generales . . . . .	99
4.1.1.	Funciones de Prueba . . . . .	100
4.2.	Resultados . . . . .	101
	<b>Conclusiones</b>	<b>106</b>
<b>A.</b>	<b>Una solución analítica del funcional de la energía variacional para el caso <math>(2Z, e)</math></b>	<b>109</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>115</b>

# Introducción

Desde hace mucho tiempo se ha establecido experimentalmente que la carga eléctrica de las partículas elementales, y de las partículas compuestas como los núcleos de los átomos, están cuantizadas; es decir, que toman valores discretos específicos. En particular, por ejemplo, tenemos que las cargas eléctricas del electrón y del protón tienen signo opuesto y sus valores coinciden, el neutrón tiene carga cero, y cualquier carga eléctrica nuclear es igual a la carga del protón multiplicada por un número entero.

Sin embargo, hay que enfatizar que desde la perspectiva teórica no se sabe con certeza por qué la carga eléctrica está cuantizada. Existen varias sugerencias sobre la cuantización y se trata de justificar con el uso de teorías muy elaboradas como las teorías de gran unificación (GUT).

Remarcando que las cargas están cuantizadas surge la pregunta natural: *considerando la perspectiva de la física atómica o molecular habrá alguna indicación de la cuantización de las cargas eléctricas de partículas compuestas.*

En el marco de la mecánica cuántica no-relativista no existe una restricción sobre el valor de la carga de las partículas. Entonces resulta interesante hacer el ejercicio de variar el valor de la carga eléctrica de las partículas que forman un átomo o molécula. Así, podemos considerar una molécula utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer<sup>a</sup> a orden cero y tomar sólo las interacciones Coulombianas dadas por las cargas. Podemos tener una idea de lo que puede pasar al hacer el siguiente ejercicio: En la electrostática clásica

---

<sup>a</sup>En la física atómica y molecular se puede considerar la gran diferencia entre las masas de los núcleos y la de los electrones (para el hidrógeno la diferencia entre la masa del protón y el electrón es de 1836) con lo que se tiene un movimiento mucho más lento para los núcleos que para los electrones. Esto es lo que considera la aproximación Born-Oppenheimer. A orden cero podemos considerar los núcleos infinitamente masivos y fijos en unas posiciones determinadas y así poder resolver el problema sólo para los electrones.

no existen configuraciones estables para cargas puntuales (teorema de Earnshaw, se muestra más adelante), y las cargas iguales a cero corresponden a un punto singular donde la naturaleza de la interacción cambia de atracción a repulsión. Usualmente en un punto singular todo el potencial, o una parte de él, desaparece. En la electrodinámica cuántica no-relativista resulta que pueden aparecer algunas configuraciones estables pero siguen existiendo puntos singulares. Pero ocurre un nuevo fenómeno, hay algunos puntos singulares que separan el dominio de existencia y no existencia de estados ligados, a pesar que el potencial permanece sin cambios visibles (para cargas finitas no iguales a cero).

En este trabajo consideraremos sistemas Coulombianos con uno y dos electrones y  $n$  centros fijos cargados con carga  $Z^b$ , considerando que el valor de la carga es un número real no negativo. Para el caso de un electrón consideramos  $n = 1, 2, 3, 4, 5$ , y para el caso de dos electrones consideramos  $n = 2, 3$ . El objetivo principal es buscar respuestas a las siguientes preguntas: ¿Las cargas enteras  $Z$  tienen un significado especial para la física atómica y molecular?, ¿Qué pasa cuando se estudia la energía total como función de la carga?, ¿Hay alguna singularidad relacionada con algún valor específico de la carga, la carga crítica? Otro objetivo es encontrar los dominios de existencia/no-existencia, en  $Z$ , de un estado ligado para los sistemas estudiados, y si existe alguna singularidad asociada a esos puntos. Se encontrarán las cargas críticas  $Z_{cr}$  que separan los dominios de existencia/no-existencia del estado ligado. Asimismo, se encontrarán las cargas especiales donde los sistemas cambian su naturaleza de un sistema estable a uno inestable. El estudio se hará en el marco de la mecánica cuántica no-relativista.

Estudios sobre las cargas críticas se han realizado en física atómica; los sistemas  $(Z, e, e)$  y  $(Z, e, e, e)$  han sido estudiados desde hace casi 80 años y se ha encontrado que sus cargas críticas son  $Z_{cr} \cong 0.91$  y  $Z_{cr} \cong 2.01$  respectivamente. Además, se ha estudiado el comportamiento de la energía cerca de éstos puntos críticos, ver referencias [1]-[4].

La organización de la tesis se describe a continuación:

En el capítulo 1 se presenta un estudio variacional sobre el ion molecular  $H_3^{++}$  donde se establece su *no existencia*. Además, se compara con otros resultados con el fin de corroborar la validez del método variacional específico usado, con funciones del tipo Slater (exponencial). La mayoría de

---

<sup>b</sup>Esto es considerando unidades atómicas donde la carga del electrón  $e \equiv 1$  a.u. Más adelante se definen de manera más precisa éstas unidades.

---

los resultados presentados en este capítulo se encuentran publicados en el artículo [5].

En el capítulo 2 se presenta un estudio variacional sobre diferentes sistemas de un electrón con  $n$  centros cargados<sup>c</sup>. En particular se estudian los sistemas  $(2Z, e)$ ,  $(3Z, e)$ ,  $(4Z, e)$  y  $(5Z, e)$ . Además, se estudia la energía total como función de la carga  $Z$  y se encuentran las cargas críticas para cada uno de los sistemas estudiados, donde se da la separación de los dominios de existencia/no-existencia de estados ligados.

En el capítulo 3 se presenta un estudio variacional sobre diferentes sistemas de dos electrones con  $n$  centros cargados utilizando funciones de prueba físicamente adecuadas, con pocos parámetros, incluyendo un término explícito de la correlación electrónica en la forma exponencial  $e^{\gamma r_{12}}$ , donde  $\gamma$  es un parámetro variacional y  $r_{12}$  es la distancia entre los electrones. En particular se estudian los sistemas  $(2Z, e, e)$  y  $(3Z, e, e)$ . Al igual que en el capítulo 2 se estudia la energía total como función de la carga y se encuentran las cargas críticas para cada uno de los sistemas estudiados, donde se da la separación de los dominios de existencia/no-existencia de estados ligados. Además, se encuentra la configuración geométrica óptima (de mínima energía) de los centros cargados. Algunos de los resultados que se muestran en los capítulos 2 y 3 están publicados en el artículo [6].

Finalmente en el capítulo 4 se presenta un estudio variacional del ion molecular  $H_3^+$  con una función de prueba de pocos parámetros. Se comparan los resultados de este estudio con los obtenidos en otros estudios encontrados en la literatura a fin de corroborar la validez y adecuación física del método variacional usado. Este capítulo está basado en el artículo [7].

Sobre este trabajo se han realizado tres artículos y se han presentado en pláticas en diferentes eventos.

### Artículos

1. H. Medel Cobaxin, A. Alijah and A. Turbiner, *About non-existence of molecular ion  $H_3^{++}$* , Collection of Czechoslovak Chemical Communications **73**, 1271-1280 (2008) [5].
2. A. V. Turbiner and H. Medel Cobaxin, *Critical charges of simple Coulomb molecular systems: One-two electron case*, International Journal of Quantum Chemistry **111** (publicado electrónicamente) (2011) [6].

---

<sup>c</sup>De aquí en adelante se utilizará la notación  $(nZ, e)$  o  $(nZ, e, e)$  para referirnos a sistemas formados por  $n$  centros cargados con carga  $Z$  y uno o dos electrones respectivamente.

- 
3. J.C. López Vieyra, A. V. Turbiner and H. Medel Cobaxin, *About the ground state of the  $H_3^+$  hydrogen molecular ion*, Journal of Physics B:At. Mol. Opt. Phys.**44**, 195101 (2011) [7].

### Presentaciones Orales

1. **About non-existence of molecular ion  $H_3^{++}$** : CAM2009 (Canada-America-Mexico Graduate Students Physics Conference), Acapulco, Guerrero, México, 24 de octubre de 2009
2. **Critical points of Coulomb systems**: Seminario del Departamento de Física de Plasmas e Interacción de la Radiación con la Materia, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, Ciudad de México, Distrito Federal, México, 15 de abril de 2010
3. **Puntos críticos de sistemas Coulombianos**: Congreso Nacional de la Sociedad Matemática Mexicana, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México, del 1 al 5 de noviembre de 2010.
4. **Critical points of Coulomb systems**: CalogeroFest, Cuernavaca, Morelos, México, 29 y 30 de noviembre de 2010.
5. **Puntos críticos de sistemas Coulombianos**: Congreso de Estudiantes del Posgrado en Ciencias Físicas, Ciudad de México, Distrito Federal, México, del 3 y 4 de diciembre de 2010.

## Definición de Cargas Críticas

Consideremos un sistema formado por  $n$  centros cargados con carga  $Z$  positiva y uno o dos electrones. Desde la perspectiva de la electrodinámica clásica, el potencial dado por las interacciones Coulombianas entre las cargas es:

$$V = \sum_{i < j} \frac{Z^2}{R_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^k \frac{Z}{r_{ia}} + \sum_{a < b} \frac{1}{r_{ab}}, \quad (1)$$

donde  $R_{ij}$  es la distancia entre los centros cargados  $i$  y  $j$ ,  $r_{ia}$  es la distancia de la  $a$ -ésima carga electrónica al  $i$ -ésimo centro cargado,  $r_{ab}$  es la distancia entre las cargas negativas  $a$  y  $b$ , y  $k = 1, 2$  para el caso de uno y dos electrones respectivamente.

Para cualquier arreglo geométrico, considerando que todas las cargas están fijas, la energía total del sistema está dada únicamente por la energía potencial y hay que remarcar que cualquier arreglo geométrico que consideremos, en ésta situación, no es estable. Lo anterior está demostrado por el teorema de Earnshaw [8]. Este teorema puede ser formulado de la siguiente manera: *Una colección de cargas puntuales no puede ser mantenida en una configuración de equilibrio estático estable solamente por interacción electrostática de las cargas.*

En particular este teorema es válido para cualquier valor de la carga  $Z$  en la ec. (1). El valor de la carga  $Z$  se puede considerar dentro del campo de los reales, y podemos ver que cuando  $Z = 0$  todo el potencial, o casi todo desaparece, ésto depende si  $k = 1$  ó  $2$ . Por lo tanto el valor de la carga  $Z = 0$  representa un punto crítico ya que hay un cambio de comportamiento que va de la atracción a la repulsión de todas las cargas. Esto nos da una primera idea de lo que es una carga crítica; una primera definición puede enunciarse de la siguiente manera: *una carga crítica es el valor de  $Z$  para la cual el sistema cambia abruptamente su comportamiento físico.*

Hay que agregar que si las cargas estuvieran orbitando unas a otras la configuración sería de nuevo inestable debido a la radiación electromagnética que generarían; ésto quiere decir que los sistemas cargados, dinámicos y clásicos son inestables. Sin embargo, sabemos que la materia se mantiene unida de forma electromagnética. El hecho de que los átomos y la moléculas sean estables se debe no sólo a fuerzas electrostáticas, sino a fuerzas de otra naturaleza: La mecánica cuántica. Así, la estabilidad de la materia se explica en el marco de la mecánica cuántica no-relativista. Por ejemplo, para el caso de un átomo se puede explicar de forma sencilla: Consideremos el Hamiltoniano del sistema dado por la energía cinética no-relativista del electrón más la energía potencial dada por las interacciones electrostáticas Coulombianas entre las partículas cargadas. Gracias a la no conmutatividad de la energía cinética y la energía potencial, la estabilidad del átomo es una consecuencia del hecho de que cualquier intento por hacer la energía tan negativa como uno quiera necesitaría que la localización del electrón esté muy cercana al núcleo y ésto requeriría que la energía cinética sea muy grande. Ésto se conoce como el principio de incertidumbre de Heisenberg  $\langle \Delta \mathbf{p} \rangle \langle \Delta \mathbf{x} \rangle \geq \frac{1}{2}$ . Así, podemos concluir que es la parte cinética, desde la naturaleza cuántica, la que ayuda a que el átomo sea estable.

Desafortunadamente para el caso de átomos de muchos electrones o para el caso de moléculas, el principio de incertidumbre de Heisenberg ya no se

puede aplicar directamente, debido a que hay más partículas interactuando. Sin embargo, existe un mejor principio de incertidumbre formulado por Sobolev<sup>d</sup>. Este principio ofrece una forma de acotar la energía cinética para el caso de varias partículas y que describe adecuadamente el hecho intuitivo de que la energía cinética de una partícula se incrementa muy rápidamente, al mismo tiempo que la función de onda se comprime, para prevenir el colapso. Además, junto con este principio de incertidumbre más fuerte se usa el principio de Pauli<sup>e</sup> para poder describir correctamente la física de sistemas de varios electrones. Así, finalmente se tiene que usando herramientas más fuertes como el principio de incertidumbre de Sobolev, y el principio de Pauli junto con la estadística de Fermi-Dirac, pueden garantizar la estabilidad de la materia.

Con base en lo anterior, ahora consideramos la perspectiva de la mecánica cuántica no-relativista que rige a los átomos y las moléculas. El Hamiltoniano del sistema, en unidades atómicas, está dado por:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^k \Delta_a + \sum_{i<j} \frac{Z^2}{R_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^k \frac{Z}{r_{ia}} + \sum_{a<b}^k \frac{1}{r_{ab}}, \quad (2)$$

donde  $\Delta_a$  es la energía cinética del electrón  $a$ ,  $R_{ij}$  es la distancia entre los centros cargados  $i$  y  $j$ ,  $r_{ia}$  es la distancia de la  $a$ -ésima carga electrónica al  $i$ -ésimo centro cargado,  $r_{ab}$  es la distancia entre los electrones  $a$  y  $b$ , y  $k = 1, 2$ .

Del Hamiltoniano (2) podemos ver que no existe una restricción sobre el valor de la carga  $Z$  y que podemos considerarlo un parámetro más. De nuevo, al igual que en la electrodinámica clásica, el valor  $Z = 0$  representa un punto crítico ya que el potencial desaparece o casi desaparece, dependiendo si se considera uno o dos electrones. Asimismo, es natural suponer que debe de existir otro valor de la carga  $Z$  donde el comportamiento de la solución de la ecuación de Schrödinger cambia, ya que para cargas mayores de cero la repulsión Coulombiana entre las cargas  $Z$  puede eventualmente hacerse

<sup>d</sup>Para el caso de sistemas atómicos con más de un electrón la desigualdad de Sobolev se puede expresar como:  $\langle \Psi | T_N | \Psi \rangle \geq (const.) (\int \rho(x)^3 d^{3N}x)^{1/3}$ , donde  $\Psi$  es la función de onda del sistema,  $T_N$  es la energía cinética de los  $N$  electrones,  $\rho(x) = \Psi(x)^2$  es la densidad de probabilidad. Esta desigualdad nos ofrece una cota para la energía cinética cuántica del sistema. La energía cinética juega un papel muy importante en la estabilidad de los átomos y moléculas. Para mayor detalles ver [9].

<sup>e</sup>El principio de Pauli establece que: *Dos fermiones idénticos no pueden ocupar el mismo estado cuántico simultáneamente.*

más grande que la atracción entre los electrones y los centros cargados, y el sistema se vuelve no-ligado. Ésto lo podemos interpretar como que el sistema ha pasado de estar en niveles discretos de energía a niveles del continuo. A éstos valores de la carga para los que ocurre ésta transición las llamaremos *cargas críticas*.

Desde el punto de vista físico, parece evidente que el sistema es no-ligado para cargas muy grandes así como para cargas  $Z \leq 0$ . Así, deben de existir dos cargas críticas: Una cerca de cero,  $Z \sim 0$  y la otra para un valor finito de  $Z$ . Ninguna de éstas dos cargas es una singularidad del Hamiltoniano (2).

Para el caso de un sistema molecular homonuclear podemos hacer la siguiente definición formal: *una carga crítica  $Z_{cr}$  para un sistema Coulombiano, es una carga para la cual se separa el dominio de existencia de estados ligados (dominio de estabilidad) del dominio de estados no ligados: el continuo (dominio de inestabilidad).*

Finalmente hay que mencionar que en el caso de existencia de un estado ligado molecular, la curva de potencial  $E_T = E_T(R)$  tiene un mínimo para distancias intercentros finitas alrededor de la distancia  $R = R_{eq}$ . Conforme se aumenta el valor de la carga  $Z$ , la curva de la energía potencial evoluciona hasta perder el mínimo y lo hace de la siguiente manera: Primero tiene un mínimo global y el sistema es globalmente estable. Después continúa teniendo un mínimo local pero el sistema se convierte en metaestable. Finalmente el mínimo evoluciona a un punto silla<sup>f</sup>, ya que el mínimo y máximo se unen, y el sistema se vuelve inestable. Para valores mayores que la carga crítica  $Z_{cr}$ , el sistema es inestable. Ésto se ilustrará más adelante, ver 2.2.4.

## El Método Variacional

Sabemos que la ecuación de Schrödinger sólo tiene soluciones exactas para un número muy reducido de potenciales. Entonces para explorar un sistema que no tiene solución exacta debemos recurrir al uso de métodos de aproximación. Existen muchos métodos pero la elección entre uno y otro se basa en las características de cada sistema.

Entre los diferentes métodos para aproximar la solución de sistemas no exactamente solubles se encuentra el **método variacional** que es ampliamente usado en el estudio de sistemas moleculares. A continuación se descri-

---

<sup>f</sup>Definimos *punto silla* como el punto de inflexión donde la curva de potencial crece en un sentido y decrece para el otro, teniendo derivada igual a cero para ese punto.



birá el método variacional general y en particular el método variacional de Ritz (un método variacional no-lineal).

Consideremos un sistema físico. Sabemos que cualquier sistema físico, desde el punto de vista cuántico, está descrito por su Hamiltoniano. Considerando el método variacional es necesario construir un funcional de la energía a partir del Hamiltoniano  $\mathbf{H}$  del sistema. El funcional de la energía se construye de la siguiente manera:

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* \mathbf{H} \psi d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{r}}, \quad (3)$$

donde  $\psi$  es la función de onda, y es normalizable (en el caso de los estados ligados del sistema las funciones satisfacen  $\int \psi^* \psi d\mathbf{r} = 1$ ). Se está interesado en encontrar el mínimo del funcional condicionado por  $\int \psi \psi^* d\mathbf{r} - 1 = 0$ . Para ello se utiliza el método de multiplicadores de Lagrange, que establece que en un punto extremo, existe una constante  $\lambda$  tal que

$$\delta \int \psi^* \mathbf{H} \psi d\mathbf{r} + \lambda \delta \left( \int \psi^* \psi d\mathbf{r} - 1 \right) = 0. \quad (4)$$

Identificando  $\lambda = E$ , la ecuación anterior se puede escribir como

$$\delta \int \psi^* (\mathbf{H} - E) \psi d\mathbf{r} = 0, \quad (5)$$

donde aplicando la variación sobre  $\psi^*$  se obtiene la ecuación de Schrödinger  $\mathbf{H}\psi = E\psi$ , mientras que si la variación es sobre  $\psi$ , y considerando la Hermiticidad de  $\mathbf{H}$ , se obtiene la ecuación compleja conjugada  $\mathbf{H}\psi^* = E\psi^*$ . Así, la energía resulta ser un multiplicador de Lagrange, y  $\psi$  (la función de onda que da el *mínimo* del funcional (3)), corresponde a la función de onda de mínima energía (estado base)  $\psi_0$ . Reformulando lo anterior, se enuncia el siguiente teorema<sup>8</sup>:

**Teorema 1** *Sea  $\mathbf{H}$  el Hamiltoniano de un sistema, entonces el funcional de energía*

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* \mathbf{H} \psi d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{r}}, \quad (6)$$

*se minimiza cuando  $\psi$  es la eigenfunción del estado base de la ecuación de Schrödinger.*

---

<sup>8</sup>L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics (Non-relativistic Theory)*, § 20, Butterworth-Heinemann, 2003, [12].

**Prueba** Sea  $\psi$  una función de cuadrado integrable que está normalizada a 1 (ésto es  $\int \psi^* \psi d\mathbf{r} = 1$ ). Considerando el Hamiltoniano  $\mathbf{H}$ , junto con el conjunto completo de sus eigenfunciones y eigenvalores, es decir

$$\mathbf{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (7)$$

la función  $\psi$  puede ser escrita como una combinación lineal de las eigenfunciones de  $\mathbf{H}$ , ésto es

$$\psi = \sum_n C_n \psi_n. \quad (8)$$

Desarrollando (6) a partir de (8) se obtiene

$$\begin{aligned} \int \psi^* \mathbf{H} \psi d\mathbf{r} &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m \int \psi_n^* \mathbf{H} \psi_m d\mathbf{r}, \\ &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m E_m \int \psi_n^* \psi_m d\mathbf{r}, \\ &= \sum_n |C_n|^2 E_n, \end{aligned} \quad (9)$$

Ahora ordenando los eigenvalores de energía, ésto es  $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$ , se tiene que  $(E_n - E_0) \geq 0$  por lo que se puede escribir

$$\sum_n |C_n|^2 E_n = \sum_n |C_n|^2 E_0 + \sum_n |C_n|^2 (E_n - E_0) \geq E_0 \sum_n |C_n|^2, \quad (10)$$

y de la condición de normalización  $\int \psi^* \psi = 1$  se tiene que  $\sum_n |C_n|^2 = 1$ , por lo que finalmente se obtiene

$$\int \psi^* \mathbf{H} \psi \geq E_0, \quad (11)$$

es decir la igualdad se cumple sólo si  $\psi$  es la eigenfunción del estado de menor energía, es decir la función de onda del estado base  $\psi_0$ . ■

En la práctica, al aplicar éste método de aproximación a un problema concreto, lo que se hace es tomar funciones normalizables, en principio arbitrarias,<sup>h</sup> que llamaremos funciones de prueba,  $\Psi_p = \Psi_p(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots)$ <sup>i</sup> que

<sup>h</sup>Realmente, como se verá más adelante, se eligen las funciones de modo que describan correctamente la mayor cantidad de características físicas del sistema a estudiar.

<sup>i</sup>De aquí en adelante se utilizará el subíndice  $p$  para representar las funciones de prueba.

dependan de ciertos parámetros  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ . Por lo tanto modo el valor de la energía depende de los valores que toman éstos parámetros, y se define la energía variacional como

$$E_{var}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots) = \frac{\int \Psi_p^* \mathbf{H} \Psi_p d\mathbf{r}}{\int \Psi_p^* \Psi_p d\mathbf{r}}. \quad (12)$$

Nos interesa obtener el valor mínimo de  $E_{var}$  como función de los parámetros,

$$E_{var}^{min} = \min_{\alpha} E_{var}, \quad (13)$$

pues el valor obtenido será siempre mayor, y en el mejor de los casos igual al valor exacto de la energía del estado base, es decir, de (11)

$$E_{var}^{min} \geq E_0. \quad (14)$$

Una manera de interpretar la energía variacional resulta si se toma el Hamiltoniano <sup>j</sup>  $\mathbf{H}_p = -\Delta + V_p$  para el cual la función de prueba  $\Psi_p$  es una eigenfunción exacta,  $\mathbf{H}_p \Psi_p = E_p \Psi_p$ , en donde se cumple la relación  $V_p = \frac{\Delta \Psi_p}{\Psi_p} + E_p$ . Así que en la ecuación de la energía variacional  $E_{var}$  (A.2) se tiene

$$\begin{aligned} E_{var} &= \frac{\int \Psi_p^* \mathbf{H} \Psi_p d\mathbf{r}}{\int \Psi_p^* \Psi_p d\mathbf{r}}, \\ &= \frac{\int \Psi_p^* \mathbf{H}_p \Psi_p d\mathbf{r}}{\int \Psi_p^* \Psi_p d\mathbf{r}} + \frac{\int \Psi_p^* (\mathbf{H} - \mathbf{H}_p) \Psi_p d\mathbf{r}}{\int \Psi_p^* \Psi_p d\mathbf{r}}, \\ &= E_p + \frac{\int \Psi_p^* (V - V_p) \Psi_p d\mathbf{r}}{\int \Psi_p^* \Psi_p d\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (15)$$

De ésta última ecuación se puede ver que la energía variacional resulta ser los dos primeros términos en una teoría perturbativa, en donde el potencial no perturbado es  $V_p$  y la perturbación es  $V - V_p$ . Desde éste punto de vista, lo más importante es elegir funciones de prueba  $\Psi_p$  cuyos potenciales  $V_p$  reproduzcan las características más importantes del potencial original lo más cercanamente posible, es decir que el potencial perturbativo  $V - V_p$  sea en cierto sentido pequeño y conduzca a una teoría perturbativa convergente.

---

<sup>j</sup>Escrito en unidades atómicas.

## Funciones de Prueba y Criterio de Elección

En el uso del método variacional una parte muy importante son las funciones de prueba. Al estudiar sistemas físicos no exactamente solubles es importante hacer una buena elección de las funciones de prueba. En general, la función de prueba es una combinación lineal de la forma:

$$\Psi_p = \sum_{j=1}^n A_j \psi^{(j)}, \quad (16)$$

en donde las funciones de prueba  $\psi^{(j)}$  (en general no-ortogonales pero linealmente independientes) se eligen de manera tal que describan diferentes situaciones físicas bien definidas. Cada uno de éstos términos también contiene parámetros variacionales (no-lineales). En nuestro caso, la forma explícita de éstas funciones es:

$$\psi^{(j)} = e^{-\sum_{i,a} \alpha_{ia}^{(j)} r_{ia} + \gamma^{(j)} r_{12}}, \quad (17)$$

con  $r_{ia}$  la distancia del  $i$ -ésimo electrón al  $a$ -ésimo centro cargado, las  $r_{12}$  es la distancia relativa entre los electrones (sólo para el caso de dos electrones), las  $\alpha_{ia}^{(j)}$  y  $\gamma^{(j)}$  son los parámetros variacionales. Los coeficientes  $A_j$  (lineales) en (16) también son parámetros variacionales. Cada función  $\psi^{(j)}$  es considerada como una función de prueba, así realmente lo que se está haciendo es una combinación lineal de funciones de prueba. Un hecho esencial en la elección de las funciones de prueba, es que éstas deben de cumplir algunas condiciones a partir de las cuales se considera que describen adecuadamente al sistema, a ésto se le llama adecuación física. Los trabajos realizados en sistemas atómicos y moleculares en campos magnéticos intensos han demostrado la eficacia de la elección usada, por ejemplo ver [13]. *Los criterios para la elección de las funciones de prueba* son los siguientes:

- 1.- La función de prueba  $\Psi_p$ , debe ser tal que el potencial asociado  $V_p = \frac{\Delta \Psi_p}{\Psi_p}$ , para el cual la función de prueba  $\Psi_p$  es eigenfunción exacta de  $\mathbf{H}_p = -\Delta + V_p$ , reproduzca el potencial original cerca de las singularidades de Coulomb y el comportamiento asintótico.
- 2.- Se deben de incluir en las funciones de prueba las simetrías propias del sistema.

- 3.- Si se estudia el estado base, la función de prueba no debe anularse en todo el dominio de definición, ésto es que no debe tener nodos.

Para el cálculo variacional es conveniente tener una expresión útil para la energía. Con la forma de las funciones de prueba dadas por la ec. (16), junto con la ecuación (15) se observa que

$$\mathbf{H}_p \Psi_p = (-\Delta + V_p) \Psi_p = E_p \Psi_p, \quad (18)$$

que un simple rearrreglo conduce a  $\Delta \Psi_p = (V_p - E_p) \Psi_p$ . Así que para  $E_{var}$  se tiene

$$\begin{aligned} E_{var} &= \frac{\int \Psi_p^* (V - (V_p - E_p)) \Psi_p d\mathbf{r}}{\int \Psi_p^* \Psi_p d\mathbf{r}} \\ &= \frac{\int \Psi_p^* (V - \frac{\Delta \Psi_p}{\Psi_p}) \Psi_p d\mathbf{r}}{\int \Psi_p^* \Psi_p d\mathbf{r}}, \end{aligned} \quad (19)$$

y con  $\Psi_p$  de la forma (16) se obtiene

$$E_{var} = \frac{\int \Psi_p^* (V \Psi_p - \sum_{j=1}^n A_j V_j \psi^{(j)}) d\mathbf{r}}{\int \Psi_p^* \Psi_p d\mathbf{r}}, \quad (20)$$

donde se ha definido

$$V_j \equiv \frac{\Delta \psi^{(j)}}{\psi^{(j)}}, \quad (21)$$

como el potencial correspondiente a cada una de las funciones de prueba  $\psi^{(j)}$ .

## Técnica Computacional

En general, en el cálculo de la energía variacional con funciones de prueba del tipo (17) las integrales involucradas no se pueden resolver exactamente, por lo tanto tenemos que recurrir a métodos numéricos. Así que una parte muy importante en el cálculo del mínimo del funcional de energía es la técnica computacional. Ésta técnica se basa en diseñar un programa para calcular la energía variacional del estado base de cada sistema estudiado.

Los programas están basados en el lenguaje de programación FORTRAN y C++ utilizando los compiladores Intel. Para el caso de los sistemas con

---

un electrón se consideran programas escritos en el lenguaje de programación FORTRAN. Cada programa usa la rutina MINUIT [14] de la biblioteca CERN-LIB para realizar la minimización y la rutina D01FCF de la biblioteca NAG-LIB [15] para integrar numéricamente integrales tridimensionales.

El paquete MINUIT actúa sobre una función FORTRAN a la cual se le da el nombre genérico FCN. El valor de FCN en general dependerá de uno o más parámetros cuyo significado está definido por la forma de la función de prueba, pero cuyos valores son determinados por MINUIT de acuerdo con los requisitos del programa en FCN (generalmente minimización). Cada uno de los parámetros en FCN está definida por el usuario y pertenece a uno de los siguientes tipos: Variable libre, variable con límites e indefinida.

Una característica importante de MINUIT es que los parámetros pueden cambiar de tipo durante las corridas de MINUIT. Muchos comandos de MINUIT son capaces de fijar o liberar los parámetros y viceversa; imponer, cambiar o remover límites de los parámetros y además definir completamente nuevos parámetros mientras que la rutina corre. MINUIT es uno de los programas de minimización más sofisticado que existe.

Por otro lado, dada la complejidad de hacer integraciones numéricas en el caso de sistemas de dos electrones, se consideran programas en paralelo escritos en FORTRAN con el protocolo de comunicación MPI (Message Passing application programmer Interface). Ya que resulta que para éstos casos la rutina de integración D01FCF no es la mejor herramienta para hacer cálculos de integraciones  $n$  dimensionales (ésto es en cuanto a costo de tiempo máquina). Se utiliza una rutina de integración multidimensional adaptativa basada en los algoritmos de Genz y Malik [16].

Actualmente ya no existe soporte para MINUIT en la versión de FORTRAN, y en su lugar se ha hecho una versión de MINUIT en el lenguaje C++ [17]. Aprovechando los nuevos desarrollos para MINUIT se puede utilizar las bibliotecas de integración HIntLib<sup>k</sup> (High-dimensional Integration Library). Implementando la biblioteca HIntLib en los programas de FORTRAN<sup>l</sup> para el cálculo de la energía variacional de los sistemas se puede tener una ganancia significativa en cuanto a tiempo de cálculo, en comparación con la biblioteca D01FCF.

---

<sup>k</sup>HIntLib[18] es una biblioteca escrita en C++ para integración numérica de alta-dimensionalidad distribuida bajo los términos de GNU General Public License, version 2 (GPL). Véase por ejemplo: <http://mint.sbg.ac.at/HIntLib/>

<sup>l</sup>Implementada por el Ing. Dimitri Turbiner.

---

## Estrategia de minimización

A pesar de todos los desarrollos en cuanto a programación, códigos, rutinas y bibliotecas para integración en varias dimensiones, una minimización “directa”, en donde se varían todos los parámetros simultáneamente, 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  $V_p$  reproduzca las características físicas más importantes del potencial original usando cada una de las funciones  $\psi_p^{(j)}$  de manera individual para finalmente utilizar todas las funciones consideradas juntas. La rutina MINUIT permite fijar y liberar parámetros con lo cual podemos establecer alguna estrategia de minimización.

A su vez, los parámetros variacionales son funciones de algún parámetro físico  $\Delta$  del cual tenemos control. Así al variar  $\Delta$  se espera que el resto de los parámetros variacionales varíen de forma suave, es decir de forma continua y regular.

Cuando se han calculado los valores de los parámetros y la energía variacional para un cierto valor de  $\Delta$ , es necesario hacer cálculos sobre valores vecinos  $\Delta \pm \delta$  ( $\delta =$  distancia pequeña) 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 valor de  $\Delta$ , se minimiza la energía para valores cercanos 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. Si los cálculos se verifican entonces los resultados obtenidos para ese valor de  $\Delta$  se toman como los valores de inicio para el cálculo de los siguientes valores de  $\Delta$ .

En general, aunque los parámetros varían de manera regular como función de los diferentes valores de  $\Delta$ , la superficie paramétrica es muy compleja y es necesario usar frecuentemente la estrategia mencionada anteriormente para evitar mínimos locales.

A continuación se muestra el diagrama de flujo del programa utilizado en el presente trabajo.

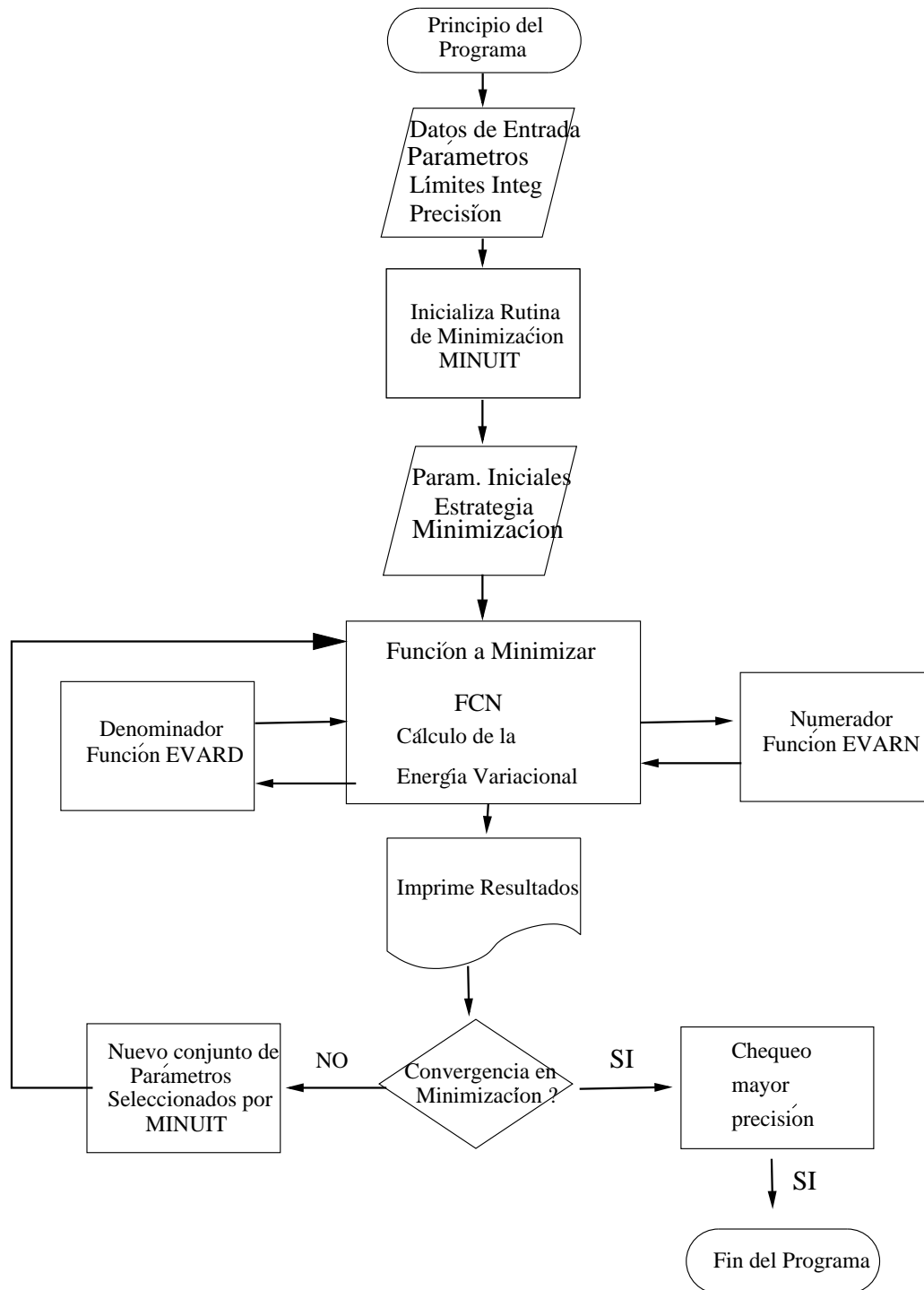


Figura 1: Diagrama de flujo del programa utilizado para minimizar la energía variacional para los diferentes sistemas.



## Unidades atómicas

En sistemas atómicos y moleculares, resulta conveniente trabajar en el llamado sistema de unidades atómicas (a.u. por sus siglas en inglés), en el cual  $m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$ , resultando con ello que el radio de Bohr  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 1$ , y la energía del estado base del átomo de hidrógeno  $E_0 = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2} = -\frac{1}{2}$ , se tomen como unidades atómicas de distancia y energía respectivamente (esta última denominada Hartree). Por lo que se tiene que en el sistema de unidades atómicas, las unidades básicas son

$$\begin{aligned} m_e &\equiv 1 \text{ a.u. de masa} \\ e &\equiv 1 \text{ a.u. de carga} \\ \hbar &\equiv 1 \text{ a.u. de momento angular} \\ 4\pi\epsilon_0 &\equiv 1 \text{ a.u. de permitividad} \\ a_0 &\equiv 1 \text{ a.u. de longitud} \\ E_0 &\equiv - \text{ a.u. de energía} = -\text{Hartree} \end{aligned}$$

En el presente trabajo se considerarán estas unidades. La energía se considerará en Rydbergs (*Ry*).

## Objetivo

El objetivo de éste trabajo es hacer un estudio de las cargas críticas para sistemas moleculares Coulombianos simples de uno y dos electrones con centros cargados de carga  $Z$ , considerando que la carga  $Z$  está en los reales no negativos, y bajo la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero (donde los centros cargados se consideran infinitamente masivos). Para ello consideraremos:

- Estudio del ion molecular  $H_3^{++}$  en configuración triangular equilátera, donde los centros cargados tienen carga  $Z = 1$ . Éste primer estudio nos proporcionará el grado de confiabilidad y precisión del método variacional especializado que se utiliza en éste trabajo. En particular se usan funciones de prueba del tipo Slater (17), y se optimiza la energía variacional con respecto a parámetros no-lineales. Al mismo tiempo se dará una posible explicación de la no existencia de ion molecular  $H_3^{++}$  en configuración triangular equilátera en la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero.

- Encontrar las cargas críticas, y por tanto el dominio de existencia, para sistemas moleculares Coulombianos de uno y dos electrones con  $n$  centros cargados. Para el caso de un electrón se considera  $n = 1, 2, 3, 4, 5$ . Para el caso de dos electrones se consideran  $n = 2, 3$  centros cargados. Además, otro objetivo es dar una posible explicación a la existencia de éstos puntos críticos y el comportamiento de la energía total cerca de ellos. Para llevar a cabo éste estudio se utilizan funciones de prueba de pocos parámetros del tipo (17).
- Finalmente, hacer un estudio variacional del ion molecular  $H_3^+$ . Se obtendrán valores esperados para diferentes cantidades relevantes para la molécula, y se compararán con los resultados de otros estudios. El objetivo es ver la eficacia del método variacional, usando funciones de prueba de pocos parámetros, pero que incluyen, explícitamente, la correlación electrónica en forma exponencial.

# Capítulo 1

## Ion Molecular $H_3^{++}$ (No existencia)

### 1.1. Consideraciones Generales

Es un conocimiento que el ion molecular  $H_3^{++}$  no existe. El propósito de éste estudio es demostrar que  $H_3^{++}$  no existe en configuración triangular equilátera<sup>a</sup>, y al mismo tiempo estudiar el grado de convergencia de los resultados obtenidos con las funciones de prueba propuestas.

El ion molecular  $H_3^{++}$  consiste de tres protones y un electrón ( $3p, e$ ). En el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero (la masa de los protones es infinita), los protones se pueden considerar en configuración triangular equilátera, que es la más simétrica y estable. Su posición estará fija en cada uno de los vértices del triángulo de lado  $R$  (ver figura 1.1).

El Hamiltoniano  $\mathbf{H}$  del sistema está dado por:

$$\mathbf{H} = \mathbf{p}^2 - 2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3}\right) + \frac{6}{R}, \quad (1.1)$$

donde  $r_i$  es la distancia desde el electrón a cada uno de los protones ( $i = 1, 2, 3$ ),  $R$  es la distancia entre los protones y  $\mathbf{p}$  corresponde al operador de momento ( $-i\nabla$ ). El Hamiltoniano se ha multiplicado por un factor 2 para considerar la energía en Rydbergs *a priori*. De ahora en adelante se presentarán los Hamiltonianos de los sistemas multiplicados por un factor de dos.

---

<sup>a</sup>Se considera la configuración triangular equilátera ya es la más simétrica y en caso de que el sistema exista ésta configuración podría ser la más óptima.

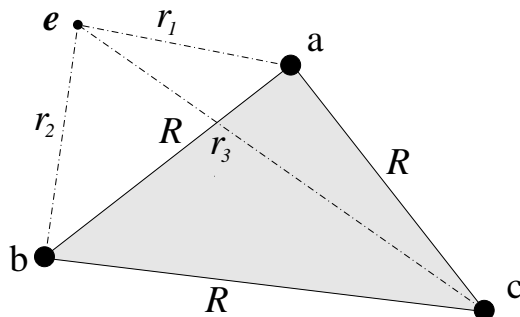


Figura 1.1: El ion molecular  $H_3^{++}$  en configuración triangular equilátera. Las posiciones de los protones están marcadas sobre los vértices del triángulo, el punto  $e$  representa el electrón.

## 1.2. Funciones de Prueba

Las funciones son elegidas de tal forma que describan de manera correcta los aspectos físicos más importantes del sistema; es decir, que sean físicamente adecuadas. La función de prueba, en general, está dada por la ec. (16). La función de onda para el sistema  $H_3^{++}$  se puede escribir como una combinación lineal de seis funciones base:

$$\Psi_p = \sum_{j=1}^6 A_j \psi^{(j)}, \quad (1.2)$$

donde  $A_j$  son parámetros lineales. Cada término de la función de prueba  $\Psi_p$  puede describir una situación física particular. En general, cada función  $\psi^{(j)}$  tiene la forma de un producto simetrizado<sup>b</sup> de tres orbitales de Coulomb (funciones de Slater):

$$\psi^{(j)} = e^{-\alpha_1^{(j)} r_1 - \alpha_2^{(j)} r_2 - \alpha_3^{(j)} r_3}. \quad (1.3)$$

Los parámetros variacionales  $\alpha$ 's pueden ser interpretados como la carga efectiva que origina la interacción entre el electrón y el  $i$ -ésimo protón.

Con estas observaciones se obtienen las diferentes funciones de prueba:

$\psi^{(1)}$ : Tomando todos los parámetros  $\alpha$ 's iguales a  $\alpha_1$ ,

$$\psi^{(1)} = e^{-\alpha_1 (r_1 + r_2 + r_3)}. \quad (1.4)$$

---

<sup>b</sup>Simetrizado con respecto de permutaciones de los centros cargados, ya que son partículas idénticas.

Se puede interpretar que la carga neta con la cual el electrón interactúa de manera atractiva con cada uno de los protones es la misma. Se piensa que ésta situación describe al sistema cerca de la configuración de equilibrio, y corresponde a un tipo de interacción *coherente* entre el electrón y cada uno de los protones. Es una función del tipo Heitler-London<sup>c</sup>, usadas originalmente para sistemas  $H_2^+$  o  $H_2$ .

$\psi^{(2)}$ : Dos  $\alpha$ 's son iguales y la restante es igual a  $\alpha_2$ , combinación simétrica resulta

$$\psi^{(2)} = e^{-\alpha_2 r_1} + e^{-\alpha_2 r_2} + e^{-\alpha_2 r_3} . \quad (1.5)$$

Se tiene una descripción del sistema a grandes distancias en donde el electrón interactúa esencialmente con un solo protón. Por ello a este tipo de interacción se le denomina interacción *incoherente*. Esta función es del tipo de las llamadas Hund-Mulliken<sup>d</sup>, usadas originalmente para sistemas  $H_2^+$  o  $H_2$ .

$\psi^{(3)}$ : Un  $\alpha$  igual a cero y dos diferentes de cero iguales a  $\alpha_3$ ,

$$\psi^{(3)} = e^{-\alpha_3(r_1+r_2)} + e^{-\alpha_3(r_1+r_3)} + e^{-\alpha_3(r_2+r_3)} . \quad (1.6)$$

Con cada término de esta función es posible la descripción del sistema  $H_2^+$  más un protón.

$\psi^{(4)}$ : Un  $\alpha$  igual a cero y las otras dos diferentes una de otra siendo iguales a  $\alpha_{4,5}$ , respectivamente,

$$\begin{aligned} \psi^{(4)} &= e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_2} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_1} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_3} \\ &+ e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_1} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_3} + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_2} . \end{aligned} \quad (1.7)$$

Se asume que esta función describe el sistema  $H_2^+$  más un protón. De hecho es una función del tipo Guillemin-Zener<sup>e</sup> simetrizada sobre los protones. Si  $\alpha_4 = \alpha_5$  la función  $\psi^{(4)}$  se reduce a  $\psi^{(3)}$ . Si  $\alpha_4 = 0$ , la función  $\psi^{(4)}$  se reduce a  $\psi^{(2)}$ . Entonces  $\psi^{(4)}$  es una interpolación no lineal de las funciones  $\psi^{(2)}$  y  $\psi^{(3)}$ . Ésta función debe describir distancias intermedias entre los protones.

---

<sup>c</sup>W. Heitler y F. London ver [21], [22]

<sup>d</sup>F. Hund ver [21], [23]; R. S. Mulliken ver [21], [24]

<sup>e</sup>V. Guillemin y C. Zener, ver [25]

$\psi^{(5)}$ : Dos  $\alpha$ 's iguales y la tercera diferente,

$$\begin{aligned}\psi^{(5)} &= e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_7 r_3} + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_2} \\ &+ e^{-\alpha_6 r_2 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_3} + e^{-\alpha_6 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_1} \\ &+ e^{-\alpha_6 r_3 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_2} + e^{-\alpha_6 r_3 - \alpha_6 r_2 - \alpha_7 r_1} .\end{aligned}\quad (1.8)$$

Ésta función describe un estado “mezclado” de tres átomos de hidrógeno. Si  $\alpha_6 = \alpha_7$ , la función  $\psi^{(5)}$  se reduce a  $\psi^{(1)}$ . Si  $\alpha_6 = 0$ , la función  $\psi^{(5)}$  se reduce a la  $\psi^{(2)}$ . Si  $\alpha_7 = 0$ , la función  $\psi^{(5)}$  se reduce a  $\psi^{(3)}$ . Podemos decir que  $\psi^{(5)}$  es una interpolación no lineal entre  $\psi^{(1)}$ ,  $\psi^{(2)}$  y  $\psi^{(3)}$ . Esta función también es del tipo Guillemin-Zener y debe describir distancias intermedias entre protones.

$\psi^{(6)}$ : Las tres  $\alpha$ 's diferentes,

$$\begin{aligned}\psi^{(6)} &= e^{-\alpha_8 r_1 - \alpha_9 r_2 - \alpha_{10} r_3} + e^{-\alpha_8 r_1 - \alpha_9 r_3 - \alpha_{10} r_2} \\ &+ e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_1 - \alpha_{10} r_3} + e^{-\alpha_8 r_2 - \alpha_9 r_3 - \alpha_{10} r_1} \\ &+ e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_9 r_1 - \alpha_{10} r_2} + e^{-\alpha_8 r_3 - \alpha_9 r_2 - \alpha_{10} r_1} .\end{aligned}$$

Ésta es, en general, una interpolación no lineal de todas las funciones  $\psi^{(1-5)}$ .

Cada una de las  $\psi^{(j)}$ , puede ser tomada como una función de prueba, sin embargo, como ya se mencionó, se espera que el sistema se encuentre en una situación intermedia. Además, parece natural que al aumentar del número de parámetros variacionales es posible obtener una mejor energía.

La función de prueba (1.2) depende en total de 15 parámetros variacionales; cinco parámetros lineales  $A_i$ , ya se puede considerar  $A_i = 1$  por la condición de normalización, y 10 parámetros no-lineales  $\alpha$ . La distancia internuclear  $R$  no es un parámetro variacional ya que en los cálculos se considera un valor fijo.

## 1.3. Resultados

Se consideró el sistema  $(3p, e)$  de tres protones infinitamente masivos en configuración triangular equilátera y un electrón. Usando el método variacional se realizaron cálculos para obtener valores de la energía total  $E_T$  del sistema para diferentes valores fijos de la distancia internuclear  $R$ . Se usó la

rutina de minimización MINUIT [14] de la biblioteca CERN-LIB, así como también la rutina D01FCF de la biblioteca NAG-LIB [15] para integraciones numéricas en tres dimensiones.

En la Tabla 1.1 se muestran los resultados de la minimización para la energía total  $E_T$  (en unidades de Rydbergs (Ry)), como función de la distancia internuclear  $R$  (en unidades atómicas).

$R(\text{a.u.})$	Energía
0.10	51.2605684
0.20	21.7652244
0.30	12.3060338
0.40	7.8158808
0.50	5.2771000
0.60	3.6886676
0.70	2.6262532
0.80	1.8810732
0.90	1.3394274
1.00	0.9346478
1.10	0.6253608
1.20	0.3847164
1.30	0.1946538
1.40	0.0426368
1.50	-0.0802536
1.65	-0.2237210
1.68	-0.2477132
2.00	-0.4355914
2.50	-0.5827042
3.00	-0.6486048
3.50	-0.6793260

Tabla 1.1: Resultados variacionales obtenidos para la energía total  $E_T$  como función de la distancia entre los protones  $R$  para el sistema  $(3p, e)$  en configuración triangular equilátera (Fig.1.1). Para  $R = 3.50$ , en el resultado reportado en [36] corresponde a  $E_T = -0.6780$  (GTO).

También consideremos en particular la distancia  $R = 1.68$  para el lado del triángulo<sup>f</sup>. En la Tabla 1.2 se presenta una comparación entre los resultados

<sup>f</sup>Para esta distancia se han realizado varios estudios de la energía total del sistema.

obtenidos en este estudio con los resultados obtenidos con métodos estándar de química cuántica, Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO, por sus siglas en inglés), que usan orbitales atómicos optimizados, del tipo Gaussiano (GTO) o del tipo Slater (STO) y el método de elemento finito.

Autor	Método	Energía(Ry)
Conroy [29]	STO	-0.2431714
Johnson and Poshusta [37]	GTO	-0.24748, est. exact -0.248
Schwartz and Schaad [32]	Variacional	-0.24746
Somorjai and Yue [33]	Variacional	-0.23416
Ackermann <i>et al.</i> [38]	F. E.	-0.2477134
Presente trabajo	Variacional (1.2)	-0.2477132

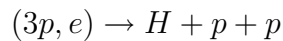
Tabla 1.2: Comparación de los diferentes resultados para la energía total,  $E_T$ , del sistema  $H_3^{++}$  en configuración triangular equilátera para  $R = 1.68$  a.u.

Como resultado de analizar los datos (ver Tabla 1.1) hacemos las siguientes observaciones:

- La Energía Total  $E_T$  es una función monótonamente decreciente con el aumento de la distancia internuclear  $R$  (ver Fig. 1.2).
- El comportamiento de la Energía Total  $E_T$  para valores grandes de  $R$  es asintótico hacia el valor de la energía del átomo de hidrógeno del estado base  $1s$ ,

$$E_T(R) \rightarrow E_T^H = -1 \text{ Ry} \quad \text{con} \quad R \rightarrow \infty.$$

En esta configuración triangular equilátera el canal de decaimiento corresponde al átomo de hidrógeno y dos protones



- El sistema no exhibe la aparición de un mínimo en la curva de potencial para valores finitos de  $R$ ; lo que nos dice que no existe un estado ligado.

---

Esta distancia se consideró en los estudios ya que corresponde a un estimado previo de la distancia de equilibrio para el ion molecular  $H_3^+$  en configuración triangular equilátera [30] y sugería que podría ser la distancia de equilibrio para el ion molecular  $H_3^{++}$ . Hoy en día se sabe, con mucha precisión, que la distancia de equilibrio para  $H_3^+$  es  $R = 1.65$  [39].



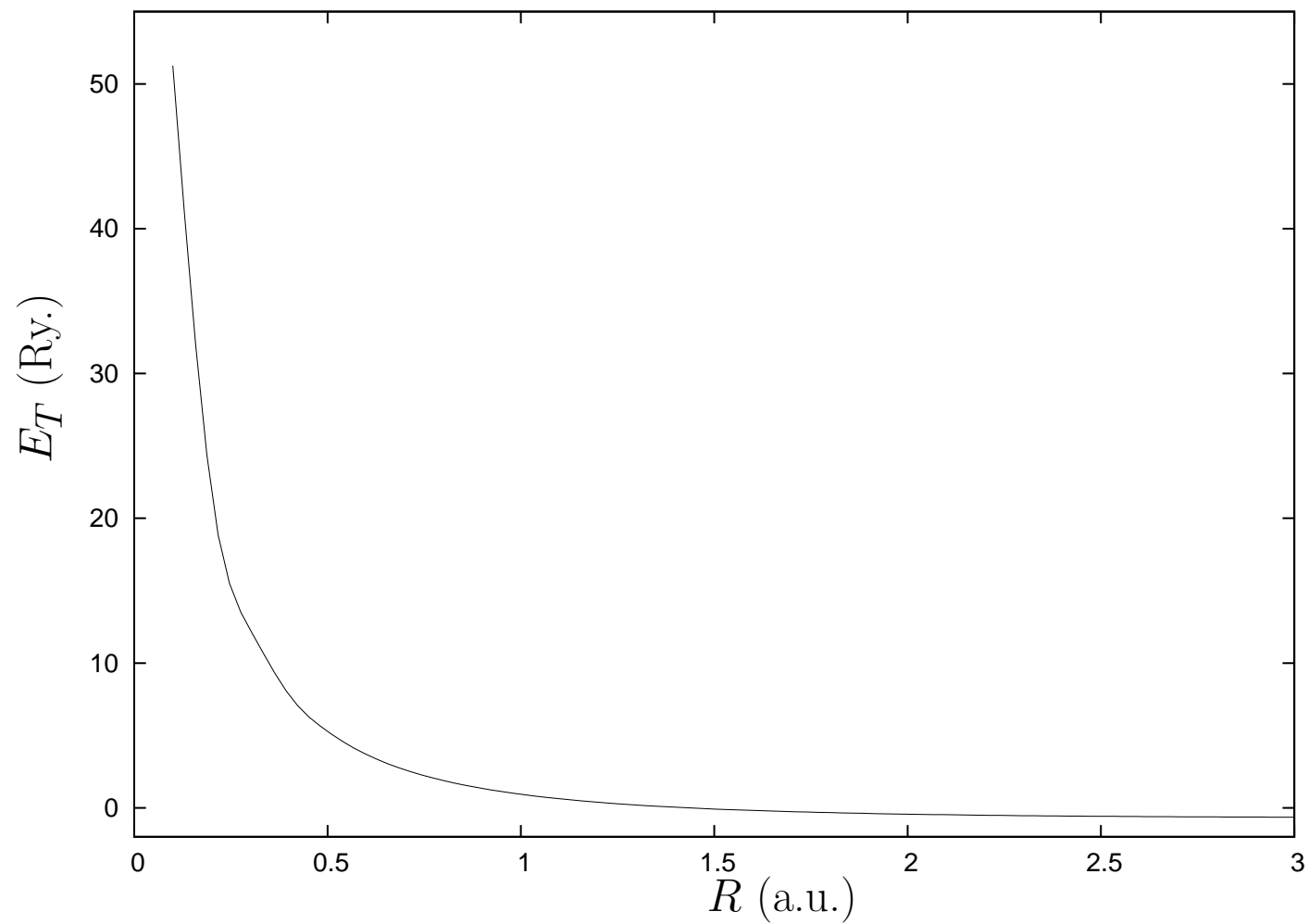


Figura 1.2:  $E_T$  como función de la distancia internuclear  $R$  para el sistema  $(3p, e)$  en configuración triangular equilátera. La energía total tiende asintóticamente a -1, el valor de la energía para el átomo de hidrógeno.

## Capítulo 2

# Cargas Críticas de Sistemas Moleculares de un Electrón

En la literatura podemos encontrar algunos estudios sobre sistemas formados con varios protones y un electrón, como los sistemas atómicos  $H$ ,  $He^+$  y los iones moleculares  $H_2^+$  y  $H_3^{++}$ . Estudios sobre sistemas con más de tres protones y un electrón no han sido hechos ya que empíricamente sabemos que esos sistemas no existen.

De lo anterior resultan algunas preguntas naturales: Quitando la restricción de que la carga de los protones sea igual a uno, ¿Pueden existir iones moleculares con  $n$  centros cargados, de carga  $Z$  y solo un electrón?, y ¿Bajo qué condiciones pueden existir?

### 2.1. Cargas Críticas

Consideremos un sistema formado por  $n$  centros de carga  $Z$  y un electrón,  $(nZ, e)$ . Considerando la perspectiva de la mecánica cuántica no relativista, la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero, y tomando en cuenta sólo interacciones Coulombianas, el Hamiltoniano del sistema (para cualquier configuración geométrica de los centros cargados) se escribe de la siguiente forma:

$$\mathbf{H} = -\Delta + 2 \sum_{i < j} \frac{Z^2}{R_{ij}} - 2 \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i}, \quad (2.1)$$

escrito en unidades atómicas (la energía estará dada en Rydbergs), donde  $R_{ij}$  es la distancia entre el  $i$ -ésimo y el  $j$ -ésimo centro cargado,  $r_i$  es la distancia

entre el electrón y el  $i$ -ésimo centro cargado.

De la ecuación (2.1) podemos ver que no hay ninguna restricción al valor de la carga  $Z$ . Así que, sin pérdida de generalidad, podemos estudiar éstos sistemas para un valor arbitrario de la carga  $Z$ , considerando que es un número real no negativo. La restricción de que el valor de la carga  $Z$  sea un número entero se explica en la teoría de partículas elementales y en física nuclear; en nuestra consideración del problema ésto no resulta así. Bajo ésta perspectiva, es claro que debe existir un valor de la carga  $Z$  para el cual comienza a existir un estado ligado para el sistema. Éste valor de  $Z$  separa los dominios de existencia y no existencia de la solución de la ecuación de Schrödinger para un estado ligado. A éste valor de la carga se le denomina carga crítica,  $Z_{cr}$ .

Para ilustrar la idea de cargas críticas consideremos algunos ejemplos: El caso más sencillo es el caso atómico. El átomo de hidrógeno con carga  $Z$ . Para este sistema sabemos que la energía total es:

$$E_N(Z) = -\frac{Z^2}{N^2}, \quad (2.2)$$

donde  $N$  es el número cuántico principal. El espectro es discreto para  $Z > 0$ . En este caso el punto crítico se encuentra en  $Z_{cr} = 0$ . El valor  $Z = 0$  representa un punto singular de la ecuación diferencial, el potencial desaparece. El siguiente punto crítico se presenta para  $Z = \infty$ .

Para el caso específico que estamos considerando,  $n$  centros de cargas  $Z$  y un electrón, podemos ver del Hamiltoniano (2.1) que un valor singular de la carga es  $Z = Z_{cr} = 0$ , donde el potencial desaparece. Para  $Z > 0$  la repulsión Coulombiana entre los centros cargados se incrementa hasta el punto que es mayor que la atracción entre los electrones y los centros cargados, y finalmente el sistema deja de estar ligado.

De ésta forma podemos decir que los sistemas tienen un estado ligado para valores de cargas  $0 < Z < Z_{cr}$ . Nuestro objetivo es encontrar y estudiar el valor de la carga crítica  $Z_{cr}$ , para la cual el sistema comienza a tener un estado ligado, para diferentes sistemas. Utilizando el método variacional haremos un estudio de la energía total de los sistemas como función de la carga de los centros.

## 2.2. Sistema $(2Z, e)$

### 2.2.1. Consideraciones Generales

Consideremos un sistema que consiste en dos cargas fijas  $Z$  separadas por una distancia  $R$ , y un electrón,  $(2Z, e)$  en interacción Coulombiana, ver Fig. 2.1.

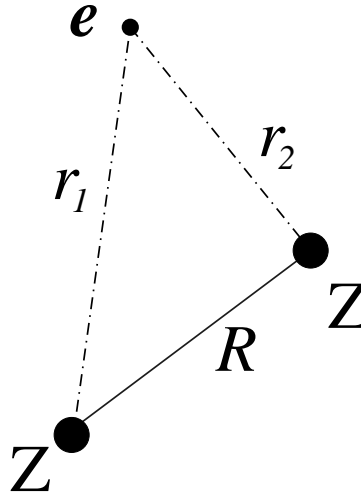


Figura 2.1: Ion molecular  $(2Z, e)$ . Las cargas  $Z$  se encuentran fijos (infinitamente masivos). El electrón está en el punto  $e$ .

El Hamiltoniano del sistema es:

$$\mathbf{H} = \mathbf{p}^2 + \frac{2Z^2}{R} - 2Z \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (2.3)$$

donde  $\mathbf{p}$  es el momento del electrón,  $R$  es la distancia entre las cargas  $Z$  y  $r_i$  es la distancia entre el electrón y la  $i$ -ésima carga  $Z$ ,  $i = 1, 2$ .

### 2.2.2. Funciones de Prueba

Usando el método variacional se puede encontrar la energía total  $E_T$  como función de la carga  $Z$  y para ello se utilizaron funciones de prueba. Como se comentó en la introducción para este caso las funciones de prueba se pueden

escribir como una combinación lineal de tres funciones:

$$\Psi_p = \sum_{j=1}^3 A_j \psi^{(j)}, \quad (2.4)$$

donde  $A_j$  son parámetros variacionales lineales. En general cada  $\psi_p^{(j)}$  tiene la forma del producto simetrizado<sup>a</sup> de dos orbitales 1s de Coulomb (Funciones de Slater), pero pueden ser escritos como una suma de orbitales de Coulomb:

$$\psi^{(j)} = e^{-\alpha_1^{(j)} r_1 - \alpha_2^{(j)} r_2}. \quad (2.5)$$

A continuación se da una breve descripción de las funciones:

$\psi^{(1)}$  : Las dos  $\alpha$ 's son iguales a  $\alpha_1$ ,

$$\psi^{(1)} = e^{-\alpha_1(r_1+r_2)}. \quad (2.6)$$

Es una función del tipo Heitler-London. Ésta función corresponde a una interacción coherente entre el electrón y los centros cargados. Supuestamente describe al sistema a distancias pequeñas entre los centros cargados.

$\psi^{(2)}$  : Un parámetro  $\alpha$  es igual a cero y el otro es igual a  $\alpha_2$ ,

$$\psi^{(2)} = e^{-\alpha_2 r_1} + e^{-\alpha_2 r_2}. \quad (2.7)$$

Ésta es del tipo Hund-Mulliken y posiblemente describe al sistema a grandes distancias, donde esencialmente el electrón interactúa con sólo uno de los centros cargados, realizando una interacción incoherente.

$\psi^{(3)}$  : Los dos parámetros  $\alpha$  son diferentes,

$$\psi^{(3)} = e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2} + e^{-\alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_1}. \quad (2.8)$$

Es una función del tipo Guillemin-Zener. Es una interpolación no lineal de las funciones Heitler-London y Hund-Mulliken (distancias arbitrarias entre las cargas  $Z$ ).

---

<sup>a</sup>Simetrizando la función con respecto de permutaciones de los centros cargados, ya que son partículas idénticas.

### 2.2.3. Puntos Críticos de $(2Z, e)$

Debe existir una carga crítica que separe el dominio de existencia y no existencia<sup>b</sup> de la solución de la ecuación de Schrödinger. Una de éstas cargas críticas es  $Z = 0$ . Por otro lado sabemos que el sistema existe para  $Z = 1$ , el ion molecular  $H_2^+$ . Para alguna carga mayor que  $Z = 1$  el estado ligado del sistema debe dejar de existir. Los cálculos (ver Fig. 2.3) de la energía total  $E_T$  como función de la carga muestran que  $Z_{cr} = 1.4390$ . De ésta forma podemos decir que el sistema  $(2Z, e)$  existe para cargas  $0 < Z < Z_{cr}$ .

$Z$	$E_T$ (Ry)
0	0
0.1000	-0.031019
0.2000	-0.107149
0.3000	-0.212917
0.4000	-0.338292
0.5000	-0.476060
0.6000	-0.620858
0.7000	-0.768679
0.8000	-0.916584
0.9000	-1.062530
1.0000	-1.205269
1.1000	-1.344335
1.2000	-1.480124
1.3000	-1.614220
1.4000	-1.750671

Tabla 2.1: Energía total  $E_T$  como función de la carga  $Z$  calculada numéricamente con la función (2.4). La energía presentada para  $Z = 1$  es comparable con el mejor resultado que se tiene para éste valor  $E_T = -1.20526923821$  obtenido por A. V. Turbiner *et. al* [40].

Se puede hacer un estudio del comportamiento de la energía total como función de la carga. Encontramos numéricamente que cerca de la segunda carga crítica  $Z_{cr}$  se puede usar una expansión con exponentes fraccionarios

---

<sup>b</sup>Más adelante se hace una explicación detallada del significado de existencia y no existencia de la solución, ver la Sec. 2.2.4.

que se ajusta adecuadamente a la curva de la energía. Resulta que la expansión encontrada es de Puiseux; es decir es:

$$E_T(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n (Z_{cr} - Z)^{\beta_n}, \quad (2.9)$$

donde  $\beta_n < \beta_{n+1}$ . El objetivo es encontrar los parámetros  $\alpha_n$  y  $\beta_n$  que ajustan los datos de la energía total calculada numéricamente. Los resultados del ajuste, basados en los datos para el dominio  $Z \in [1.30, 1.43]$  (20 puntos), son:

$$\begin{aligned} E_T(Z) = & -1.8072 + 1.5538 (Z_{cr} - Z) - 0.5719 (Z_{cr} - Z)^{3/2} \\ & + 0.1129 (Z_{cr} - Z)^2 + 0.7777 (Z_{cr} - Z)^{5/2} - 0.4086 (Z_{cr} - Z)^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

Este comportamiento indica que el punto crítico puede ser un punto rama<sup>c</sup> de segundo orden que nos indica que el sistema deja de existir para ese valor de la carga  $Z$  de forma abrupta con comportamiento de una raíz con exponente  $3/2$ . Esto está de acuerdo con lo encontrado por Zamastil *et al.* [2] para el caso atómico  $(Z, e, e)$ .

La comparación entre el ajuste de la energía cerca de la carga crítica  $Z_{cr}$  y los datos obtenidos se muestran en la Tabla 2.2.

---

<sup>c</sup>La definición de punto rama es: *Un punto  $z = a$  es un punto rama de  $f(z)$  si cuando  $Z$  se mueva alrededor de  $a$  en un círculo arbitrario, de radio diferente a cero, el valor de  $f(z)$  dado para cada valor de  $z$ , no regresa a su valor original; es decir, es una función multivaluada al rededor del punto  $a$ . Para mayor detalle ver [41].*

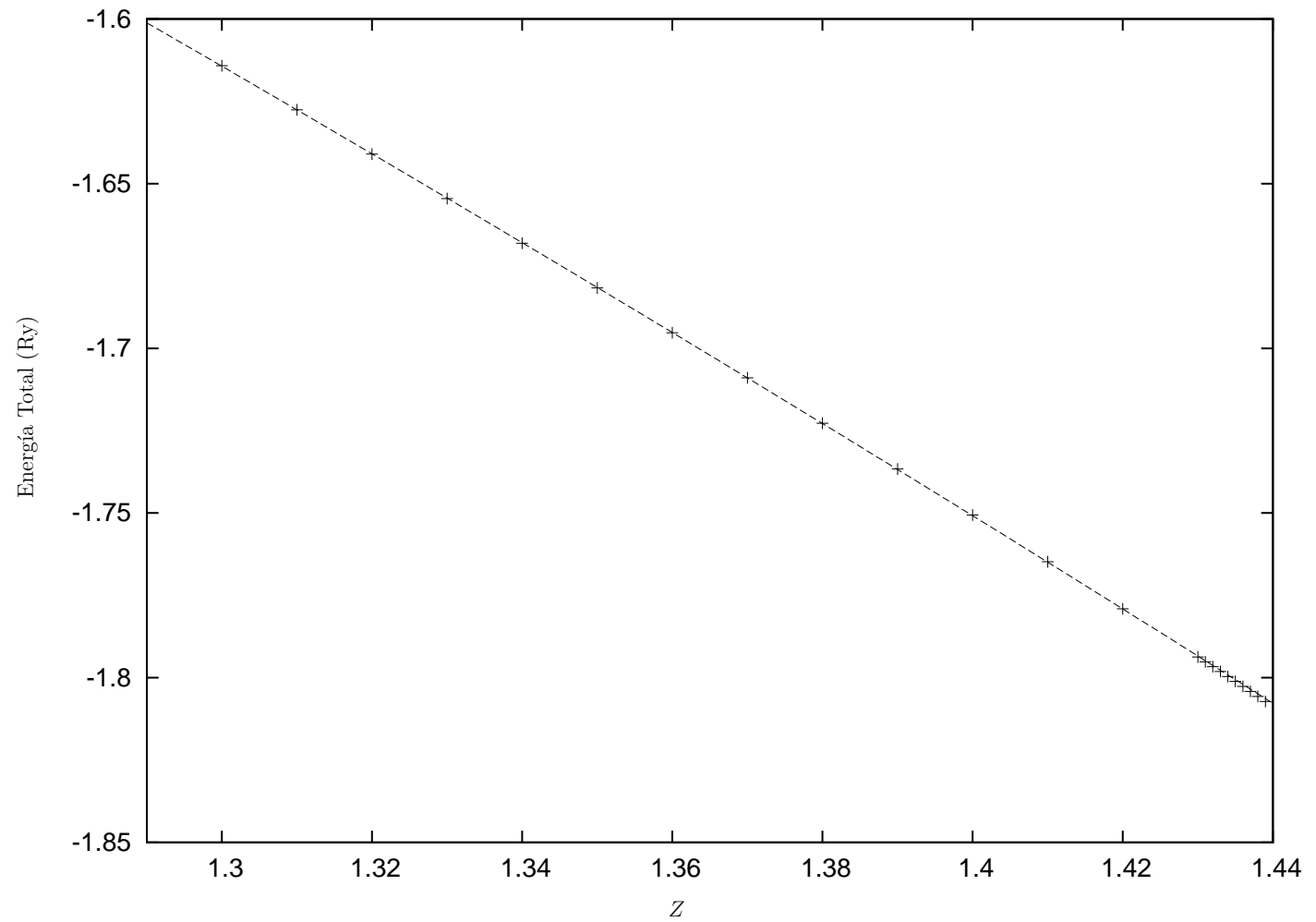


Figura 2.2: Ajuste de la energía total  $E_T$  para  $(2Z, e)$  basado en los datos  $Z \in [1.30, 1.43]$  y la ec. (2.10). La línea punteado representa el ajuste, los puntos representan los valores encontrados para la energía variacional.



Para la carga crítica  $Z = 0$  el comportamiento de la energía total como función de la carga (basado en un ajuste en el dominio  $Z \in [0, 0.40]$ , 9 puntos) está dado por la expansión de Taylor:

$$E_T = -3.5258Z^2 + 4.8922Z^3 - 3.4121Z^4 + \dots \quad (2.11)$$

En la Tabla 2.2 se muestra la comparación entre los resultados y el ajuste para cargas cerca de  $Z = 0$ .

$Z$	$E_T$	Ajuste
0.10	-0.031019	-0.03071
0.15	-0.064596	-0.06455
0.20	-0.107149	-0.10735
0.25	-0.157038	-0.15725
0.30	-0.212917	-0.21287
0.35	-0.273656	-0.27336
0.40	-0.338292	-0.33838
<hr/>		
1.30	-1.614220	-1.61422
1.31	-1.627654	-1.62765
1.32	-1.641112	-1.64111
1.33	-1.654600	-1.65460
1.34	-1.668126	-1.66813
1.35	-1.681699	-1.68170
1.36	-1.695327	-1.69533
1.37	-1.709023	-1.70902
1.38	-1.722801	-1.72280
1.39	-1.736676	-1.73668
1.40	-1.750671	-1.75067
1.41	-1.764813	-1.76481
1.42	-1.779144	-1.77914
1.43	-1.793737	-1.79373

Tabla 2.2: Comparación entre la energía total del sistema  $(2Z, e)$  y los ajustes (2.11), para  $Z \leq 0.40$ , y (2.10), para  $Z \geq 1.30$ .

Existe otro punto en  $Z$  donde el sistema cambia de metaestable a estable,  $Z = Z_{cross}$ , el cual se puede ver en la Fig. 2.3. Está representado por el cruce de las curvas y corresponde al valor  $Z_{cross} = 1.237$ .

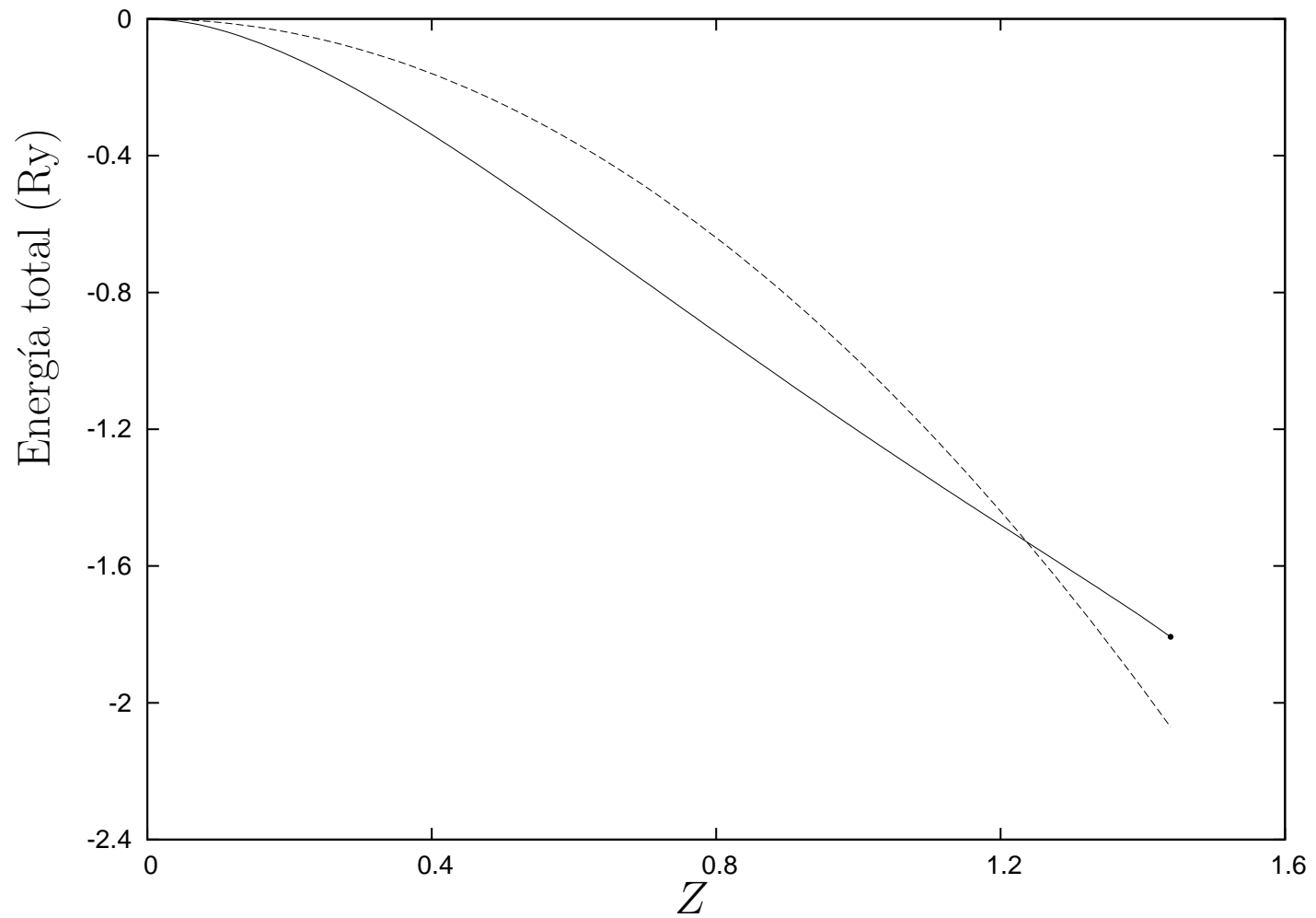


Figura 2.3: Energía total de los sistemas  $(Z, e)$  (línea punteada) y  $(2Z, e)$  (línea continua) como función de la carga  $Z$ .

Para cargas  $Z < 1.237$  el sistema es estable. El valor de  $Z_{cross}$  coincide con el encontrado por Rebane [3].

Podemos hacer un estudio del comportamiento de la energía total cerca del punto de cruce  $Z_{cross}$ . Desde la izquierda,  $Z < Z_{cross}$ , encontramos un ajuste de la energía total como una expansión de Taylor

$$E_T = -1.5292 + 1.341 (1.2366 - Z) + 0.08 (1.2366 - Z)^2 + \dots$$

Mientras que por la derecha,  $Z > Z_{cross}$ , también encontramos una expansión de Taylor

$$E_T = -1.5292 + 1.340 (Z - 1.2366) + 0.05 (Z - 1.2366)^2 + \dots$$

Éstas dos expansiones coinciden dentro de la precisión de los cálculos. No hay indicaciones de que éste punto es un punto rama, contrario a lo encontrado por Kais *et al.* [4].

También se muestran en las siguientes páginas como es el comportamiento de los parámetros  $\alpha$  como función de la carga cerca de los puntos críticos. Ésto es para ver como los parámetros no-lineales que describen el apantallamiento que siente el electrón debido a la carga de los centros cargados va evolucionando como función de  $Z$ . Además, los parámetros  $\alpha$  definen el comportamiento de la función de prueba ya que nos dan una medida de la convergencia de las integrales del funcional de la energía variacional.

Como se puede ver en las Figs. 2.4 y 2.5 el comportamiento de los parámetros  $\alpha$  es suave como función de la carga  $Z$ .

Otro punto importante es el comportamiento de la distancia de equilibrio  $R_{eq}$  como función de la carga  $Z$ . De la Fig. 2.6 se puede ver que ésta es una función suave de  $Z$ , creciendo para cargas  $Z$  cercanas a cero y al valor del la carga crítica  $Z_{cr}$ . La distancia de equilibrio mínima es  $R_{eq}^{min} = 1.952 \text{ a.u.}$  ocurre para la carga  $Z_{min} = 0.789$ .

Finalmente en la Fig. 2.7 se muestra la densidad de probabilidad  $\rho = \rho(z)$ <sup>d</sup> como función de la carga. Se considera que las cargas se encuentran sobre el eje  $z$  y el punto medio entre los centros cargados es el origen. De la figura se aprecia como evoluciona la densidad de probabilidad al cambiar la carga. Para cargas pequeñas se puede ver que el electrón se concentra cerca de las dos cargas. Para cargas intermedias el electrón se reparte entre las dos cargas.

<sup>d</sup>La densidad de probabilidad  $\rho = \rho(x_i)$  se define como  $\rho(x_i) = \int \rho(x_1, \dots, x_n) d\vec{r}^n$ , donde  $\vec{r}^n = (x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n)$  y  $\rho = \Psi^2$ ,  $\Psi$  función de onda.

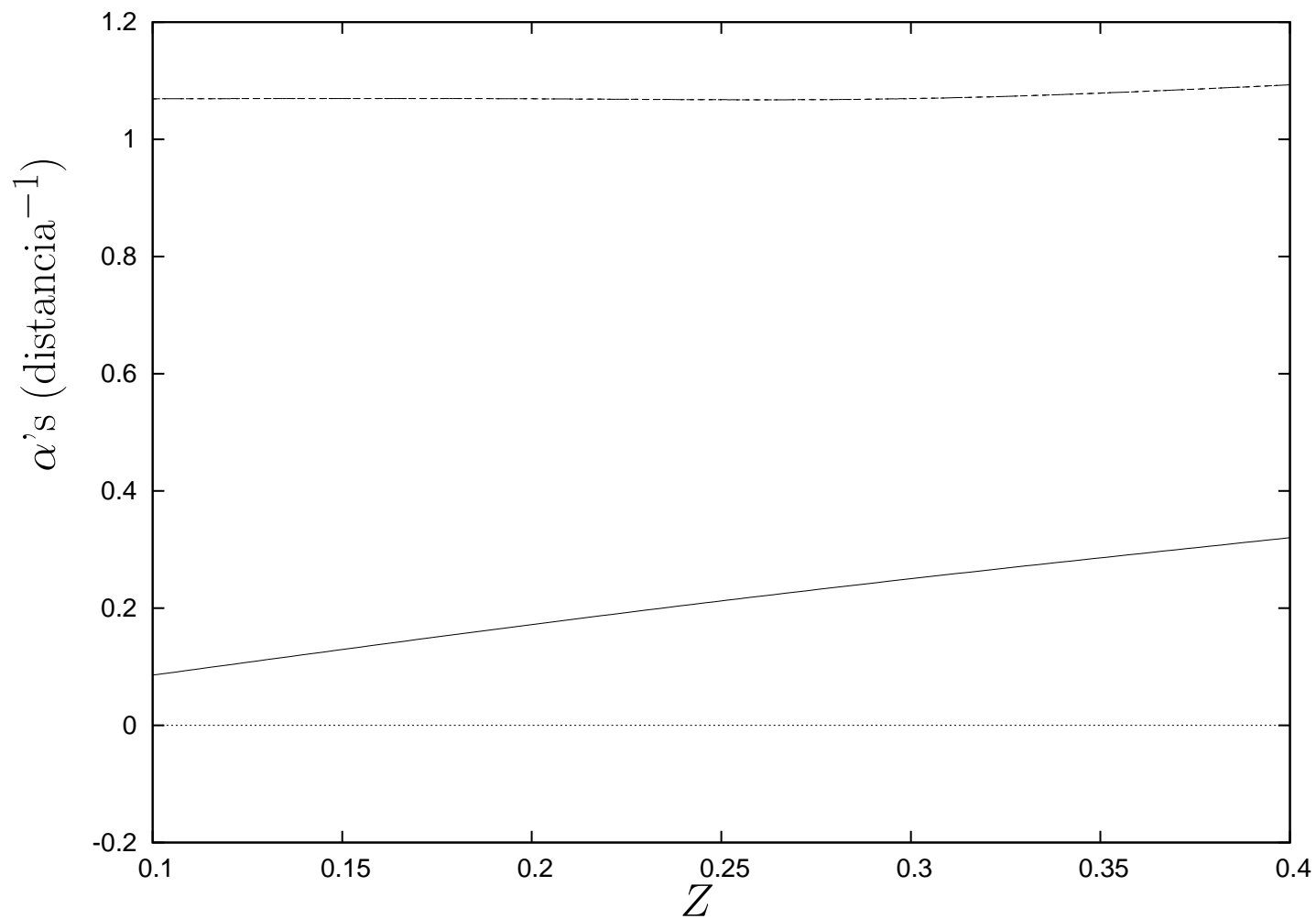


Figura 2.4: Parámetros  $\alpha_1$  (línea continua),  $\alpha_2$  (línea rayas largas),  $\alpha_3$  (línea rayas cortas) y  $\alpha_4$  (línea punteada) de la función  $\Psi_p$  (2.4) como función de la carga  $Z$  para cargas cercanas a  $Z = 0$ .

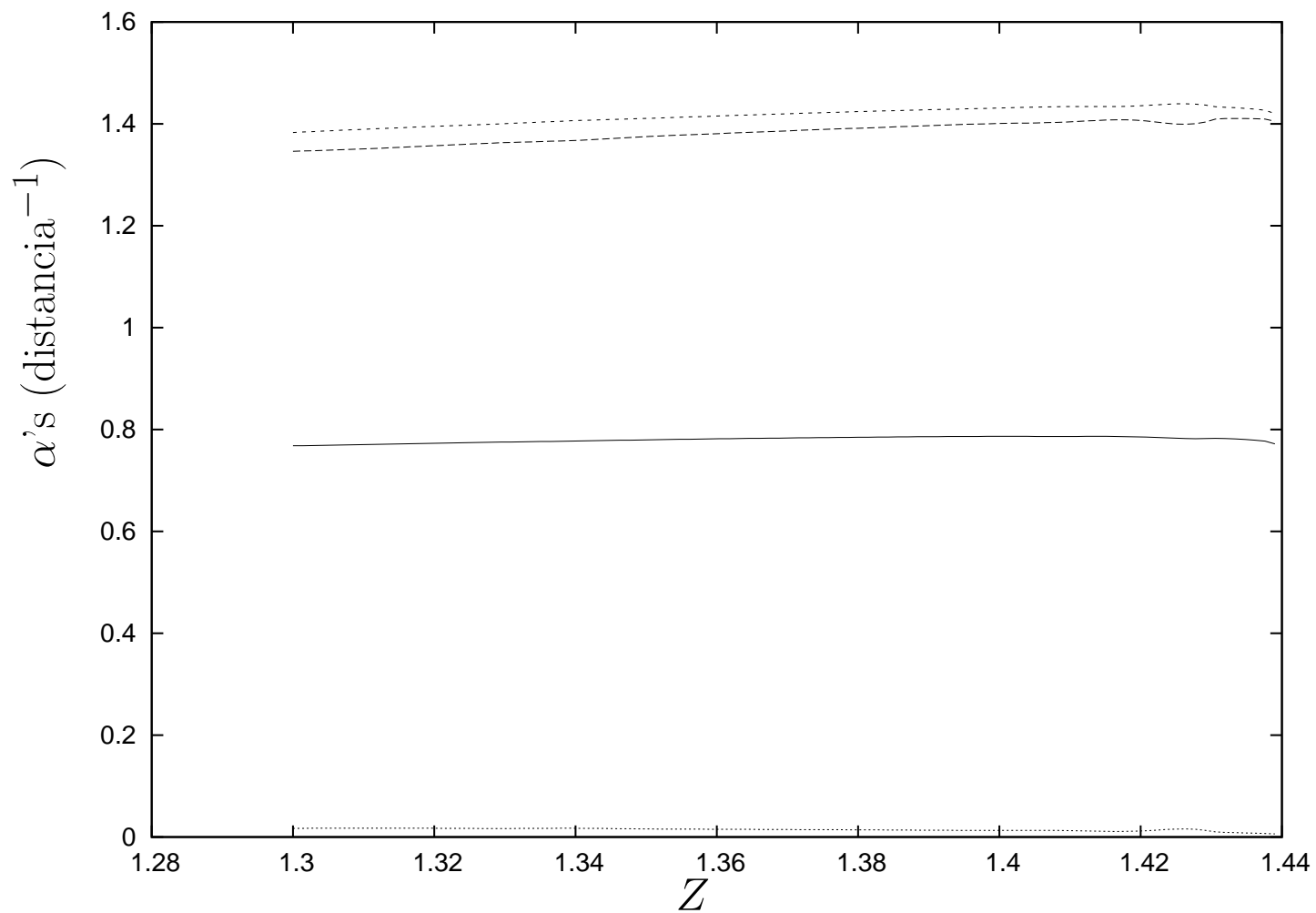


Figura 2.5: Parámetros  $\alpha_1$  (línea continua),  $\alpha_2$  (línea rayas largas),  $\alpha_3$  (línea rayas cortas) y  $\alpha_4$  (línea punteada) de la función  $\Psi_p$  (2.4) como función de la carga  $Z$  para cargas cercanas a  $Z = Z_{cr}$ .

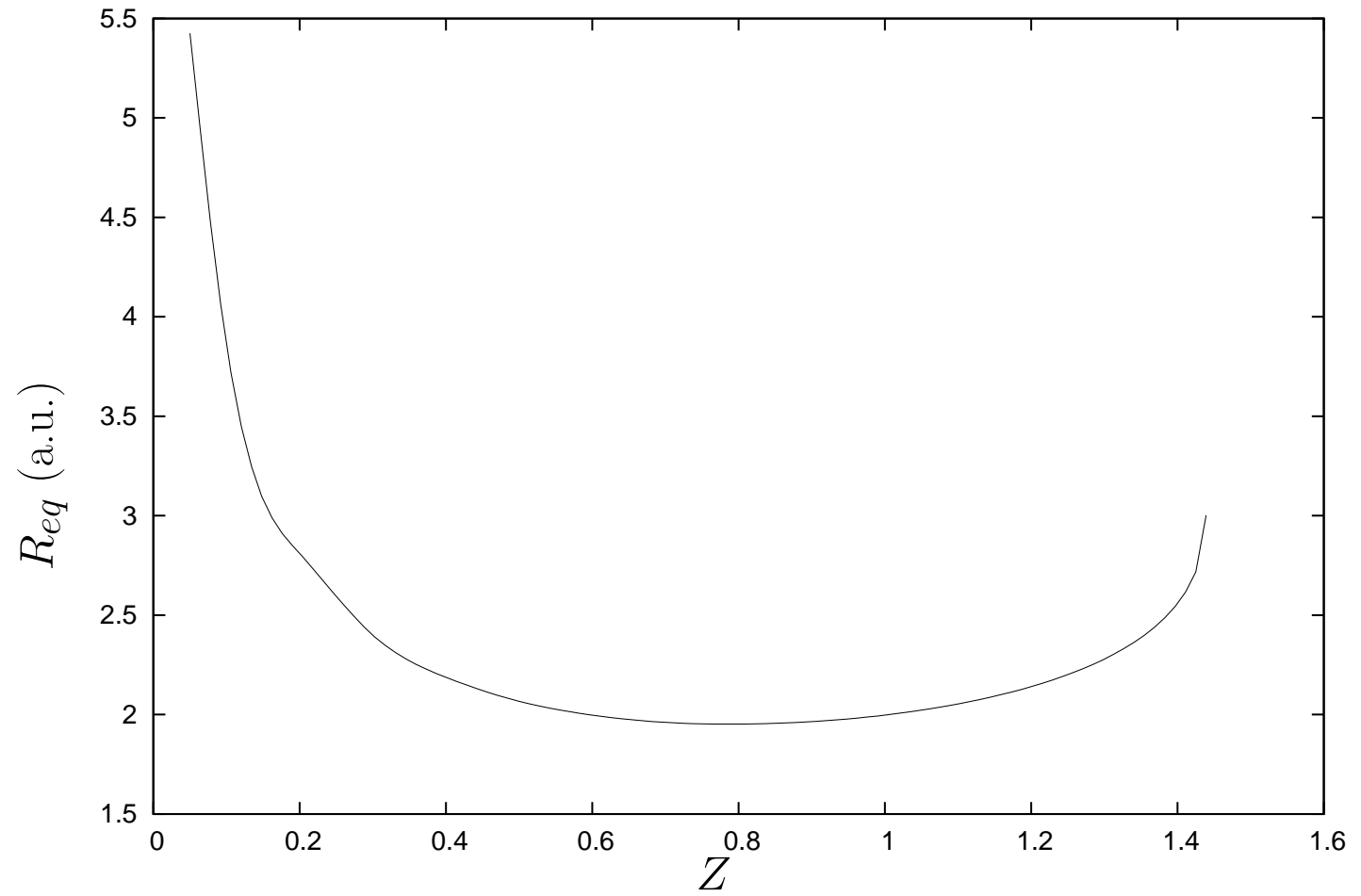


Figura 2.6: Distancia de equilibrio  $R_{eq}$  de  $(2Z, e)$  como función de la carga  $Z$ . En particular se tiene que para  $Z = 1$  la distancia de equilibrio es  $R_{eq} = 1.9975$ , es comparable con el resultado obtenido en [40]  $R_{eq} = 1.9972$ .

Finalmente para cargas cercanas a la carga crítica  $Z_{cr}$  el electrón se concentra cerca de una de las cargas; se aprecian dos picos debido a que las funciones son simétricas y no hay una distinción de los centros cargados.

#### 2.2.4. Estabilidad Global

A continuación se hace una descripción detallada de lo que es la estabilidad global. Al hablar de estabilidad global nos referimos a como el sistema pasa de ser estable a metaestable. Asimismo, con ésta descripción se puede dar una explicación de como deja de existir el estado ligado del sistema.

Al estudiar la energía total  $E_T$  como función de la carga  $Z$  se encuentran diferentes dominios de estabilidad y metaestabilidad del sistema (ver 2.2.3); es decir, el sistema es metaestable cuando tiene distintos modos de decaimiento a sistemas más estables, y es estable cuando ya no existen modos de decaimiento y el sistema se conserva en su configuración original. A su vez, encontramos que existe un valor de la carga  $Z$ , carga crítica  $Z = Z_{cr}$ , para la cual el sistema comienza a tener un estado ligado.

Consideramos un valor fijo de la carga  $Z$  y estudiando la energía total  $E_T$  como función de la distancia  $R$  entre las cargas  $Z$ . Podemos describir la curva de potencial  $E_T = E_T(R)$ . Éstas curvas tienen un mínimo para distancias intercentros finitas alrededor de la distancia  $R = R_{eq}$ . Si éste sistema es estable, la curva de la energía potencial, para distancias finitas arbitrarias entre las cargas, será mayor que en la posición de equilibrio  $R = R_{eq}$ . De otra forma el estado ligado será globalmente metaestable: la energía potencial en distancias finitas de los intercentros es menor que en el mínimo y el sistema puede decaer. Ésto implica la existencia de uno o varios máximos en la curva de la energía potencial para algunos valores  $R > R_{eq}$  finitos, ver Fig. 2.8. En el caso de que no exista un estado ligado la curva de la energía potencial no tiene mínimos a distancias finitas, y el sistema es inestable. Entonces existe una carga crítica  $Z = Z_{cr}$  para la cual la curva de energía potencial tiene un punto silla<sup>e</sup> a una distancia finita  $R = R_{sp}$  y  $E(R_{sp}) > E(R > R_{sp})$ , ver Figs. 2.9 y 2.10 Así, una evolución natural de la curva de la energía potencial como función de la carga  $Z$  se da de la siguiente manera: Primero tiene un mínimo y el sistema es globalmente estable, después continúa teniendo un mínimo pero el sistema se convierte en metaestable y finalmente el mínimo

---

<sup>e</sup>De aquí en adelante se abreviará punto silla por sp, por las siglas en inglés del término saddle point

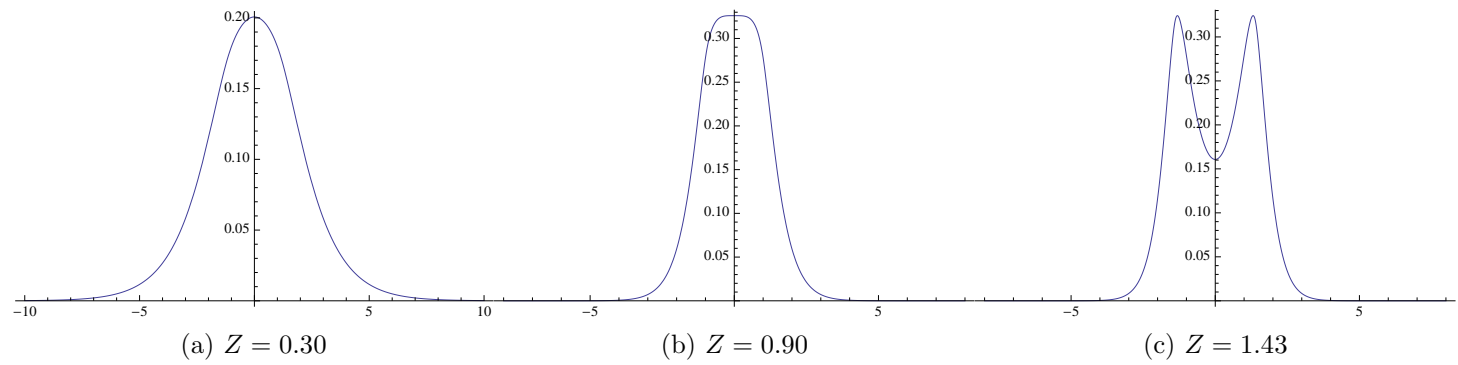


Figura 2.7: Evolución de la densidad de probabilidad  $\rho(z)$  como función de la carga  $Z$ .



---

evoluciona a un punto silla, y el sistema se vuelve inestable. Para valores mayores de  $Z$  el sistema es inestable.

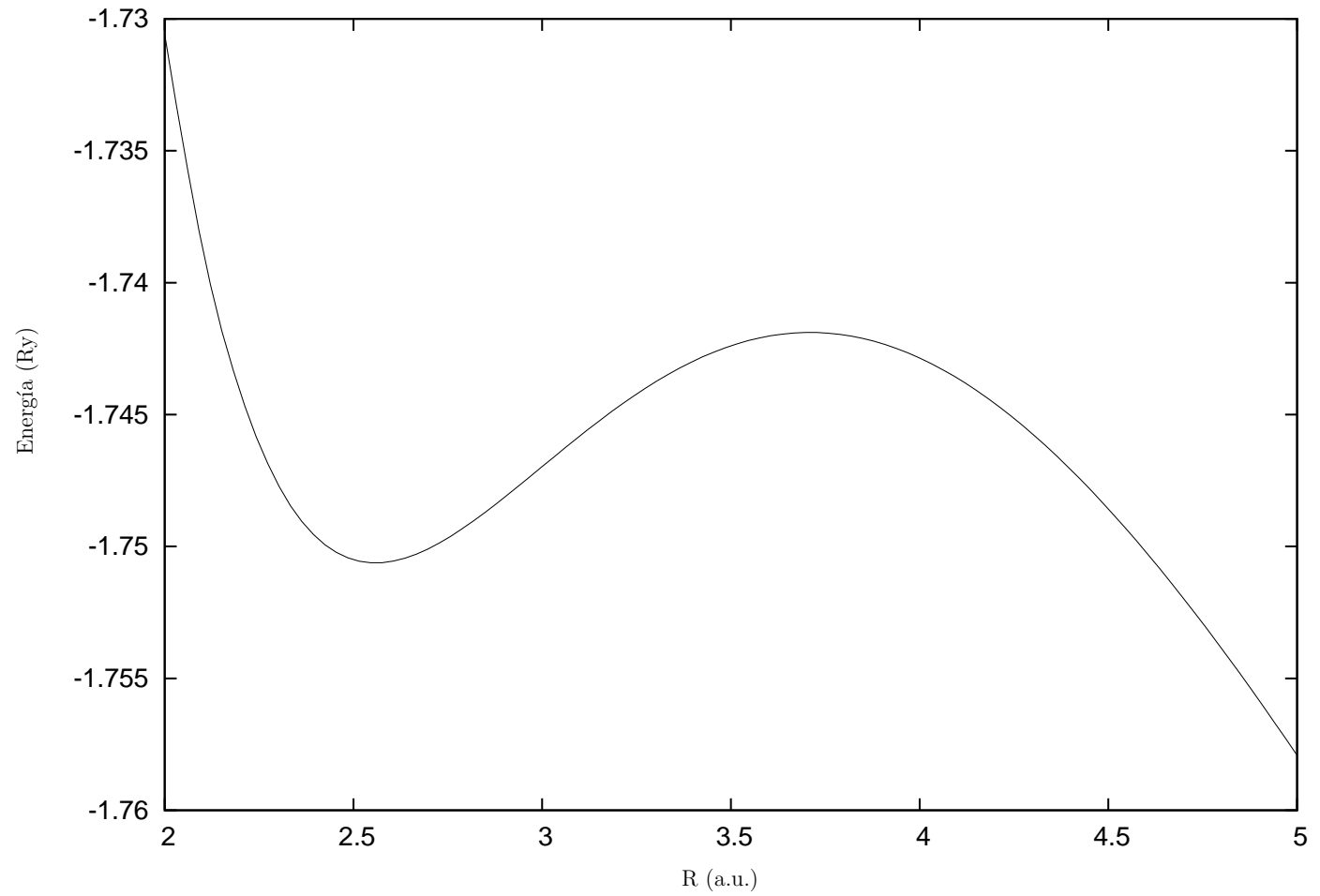


Figura 2.8: Curva de energía total  $E_T$  como función de la distancia  $R$  entre las cargas  $Z$ , para un valor de  $Z = 1.40$ , para el sistema  $(2Z, e)$ .

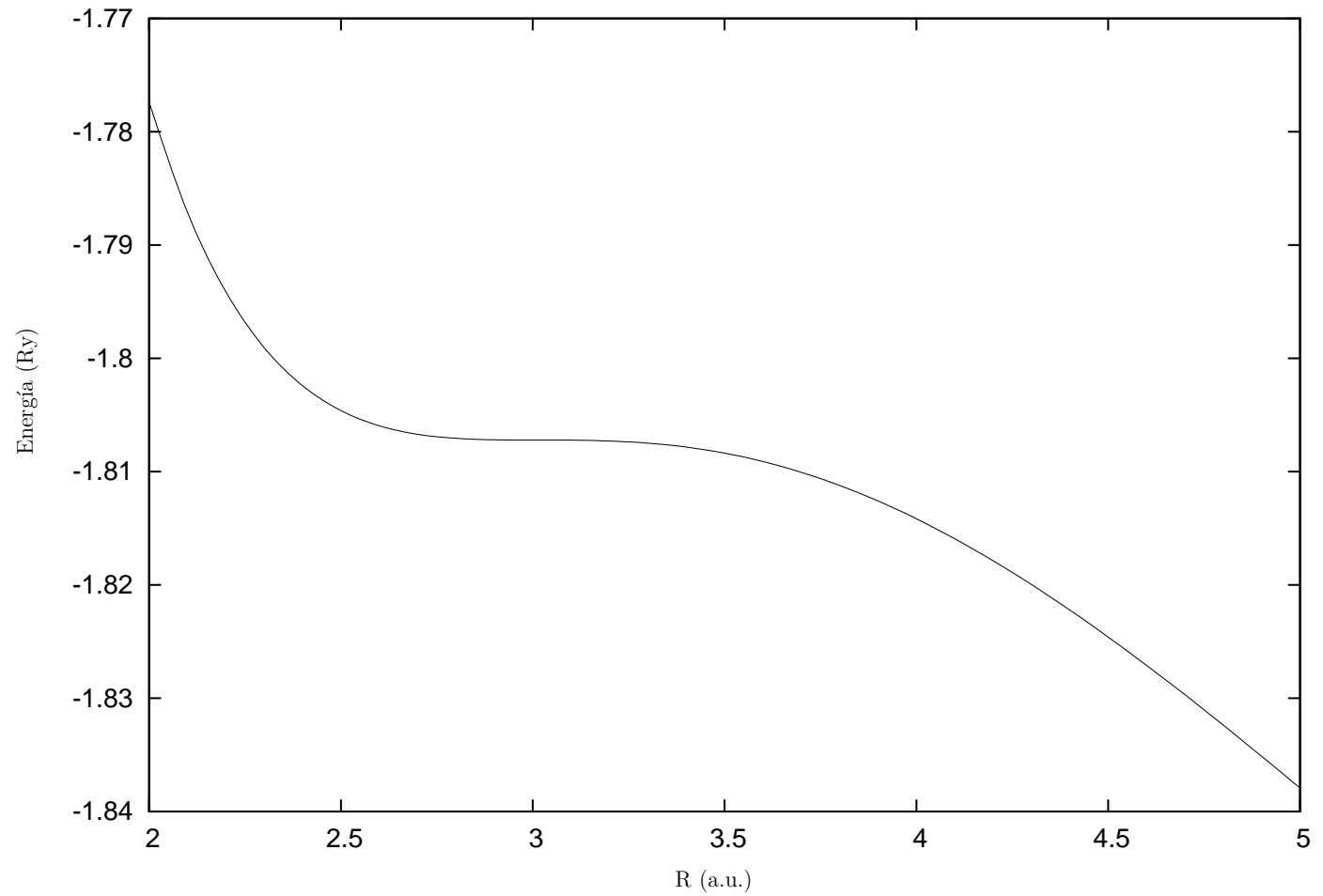


Figura 2.9: Curva de energía total  $E_T$  como función de la distancia  $R$  entre las cargas  $Z$ , para un valor de  $Z = 1.4390$  (carga crítica), para el sistema  $(2Z, e)$ . Se puede apreciar que el mínimo y el máximo desaparecen y se forma un punto silla justo para el valor de la carga crítica.

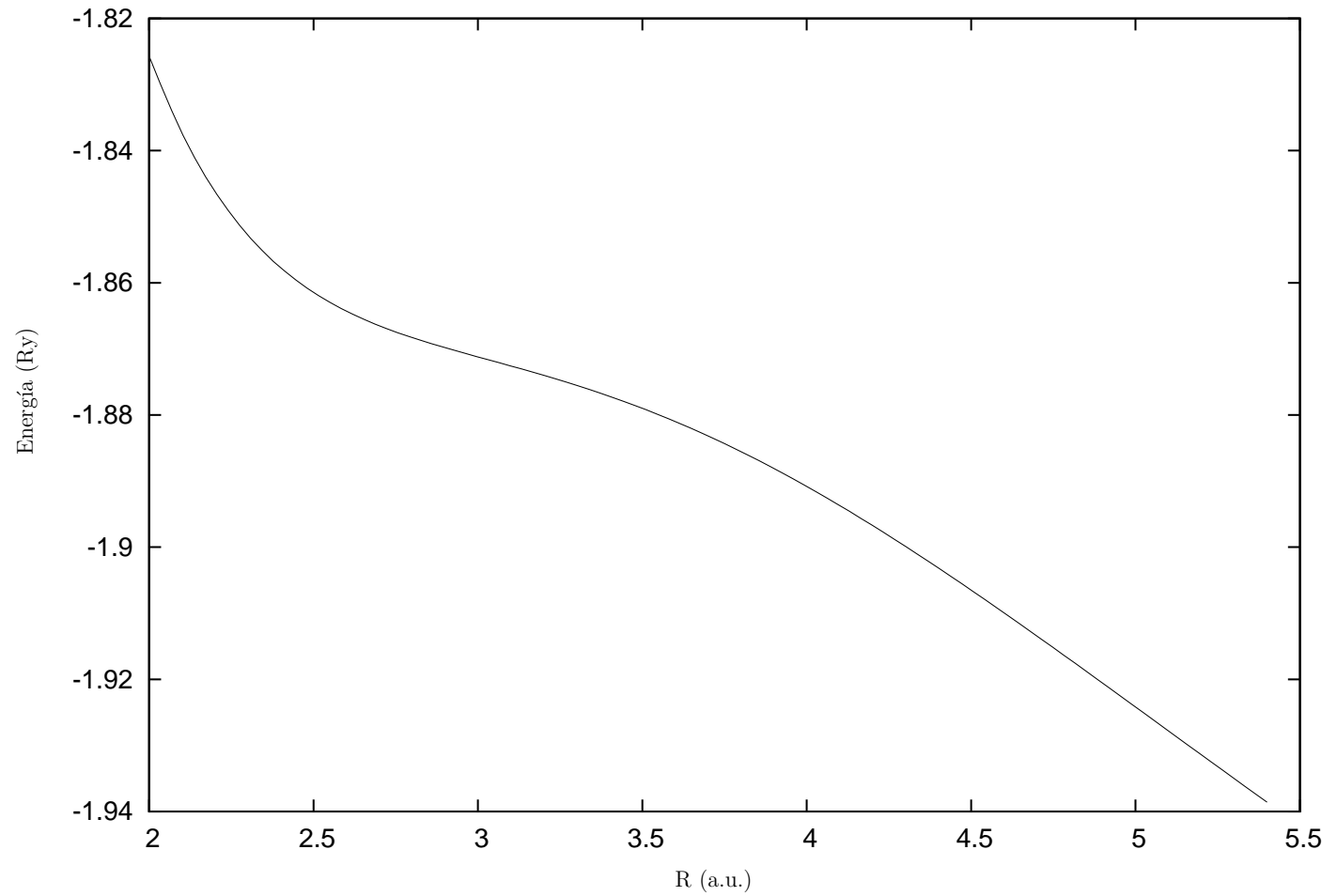


Figura 2.10: Curva de energía total  $E_T$  como función de la distancia  $R$  entre las cargas  $Z$ , para un valor de  $Z = 1.480$ , para el sistema  $(2Z, e)$ . De la figura se puede ver que la curva es suave y monótonamente decreciente (ya no hay existencia de mínimos locales).

## 2.3. Sistema $(3Z, e)$

### 2.3.1. Consideraciones Generales

Ahora consideremos un sistema formado por tres centros cargados con carga  $Z$  y un electrón en las configuraciones geométricas más simétricas: Configuración lineal y triangular equilátera (ver Fig. 2.11).

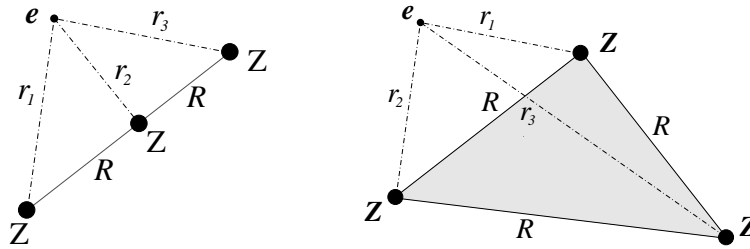


Figura 2.11: Sistemas moleculares lineal y triangular equilátera para  $(3Z, e)$ . El punto  $e$  representa la posición del electrón.

### 2.3.2. Estabilidad Geométrica

El primer estudio que se debe hacer es la estabilidad geométrica de las configuraciones. Ésta estabilidad se puede estudiar perturbativamente. Es suficiente considerar pequeñas deformaciones a la configuración original y estimar la contribución de éstas, como perturbaciones, a la energía total. El signo de la corrección determina la estabilidad bajo tal deformación; correcciones positivas indican que el sistema es estable ante tal deformación, y las correcciones negativas indican que es inestable.

El estudio de la estabilidad geométrica se puede hacer utilizando los modos normales de la configuración. En el caso de las configuraciones lineales existen  $3N - 5$  modos normales, donde  $N$ , en este caso, es el número de centros cargados. Los cinco grados de libertad restantes son tres del movimiento del centro de masa y dos ángulos de rotación. Para configuraciones no lineales se tienen  $3N - 6$  modos normales, ya que tienen tres ángulos de rotación.

### 2.3.2.1. Configuración lineal

De las cuatro modos normales de vibración de la configuración lineal, nos interesan sólo dos modos: El modo simétrico de estiramiento (modo de respiración), ver Fig.2.12a, donde el carga central se mantiene fija y las cargas de los extremos se mueven de manera opuesta, alejándose pero manteniendo la configuración lineal. El segundo, es el modo de doblamiento (mariposa), ver Fig 2.12b, donde la carga del centro es la que se mueve perpendicularmente fuera de la línea mientras que las cargas de los extremos se mantienen fijas, este modo correspondería a deformar la configuración lineal a un triángulo isósceles.

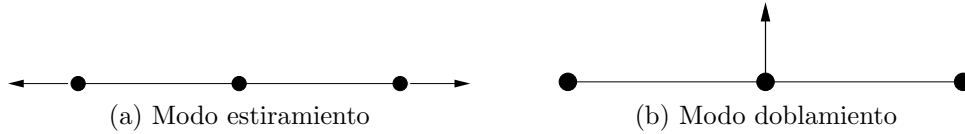


Figura 2.12: Modos normales considerados para hacer las correcciones a la energía total  $E_T$ . (a) Modo normal de estiramiento donde la carga del centro se encuentra fija mientras que las cargas de los extremos se alejan opuestamente mientras mantienen la configuración lineal. (b) Modo normal de doblamiento donde la carga central se mueve perpendicularmente a la línea que mantienen las cargas que permanecen fijas en los extremos.

El Hamiltoniano del sistema está dado de la siguiente forma:

$$\mathbf{H} = \mathbf{p} + \frac{5Z^2}{R} - 2Z\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3}\right), \quad (2.12)$$

donde  $\mathbf{p}$  es el momento del electrón,  $R$  es la distancia entre las cargas  $Z$ , y  $r_i$  es la distancia del electrón a cada una de las cargas,  $i = 1, 2, 3$ .

Al considerar perturbaciones en la configuración geométrica se modifica la parte de la energía potencial de (2.12) de la siguiente manera:

$$\mathbf{V}(\lambda) = 2Z^2\left(\frac{1}{R_{12}(\lambda)} + \frac{1}{R_{13}(\lambda)} + \frac{1}{R_{23}(\lambda)}\right) - 2Z\left(\frac{1}{r_1(\lambda)} + \frac{1}{r_2(\lambda)} + \frac{1}{r_3(\lambda)}\right), \quad (2.13)$$

donde las  $R_{ij}(\lambda)$ , con  $i < j = 1, 2, 3$ , son las distancias entre los centros cargados,  $r_k(\lambda)$  son las distancias del electrón a cada una de las cargas  $Z$ . Al considerar que la perturbación es muy pequeña comparada con las entre las

cargas se puede hacer una expansión en serie de la siguiente forma:

$$\mathbf{V}(\lambda) = V(0) + \frac{dV(\lambda)}{d\lambda}\Big|_{\lambda=0}\lambda + \frac{1}{2}\frac{d^2V(\lambda)}{d\lambda^2}\Big|_{\lambda=0}\lambda^2 + \dots \quad (2.14)$$

Si consideramos las correcciones a la energía del nuevo Hamiltoniano

$$\mathbf{H}(\lambda) = \mathbf{p} + V(\lambda) = \mathbf{H}(0) + \frac{dV(\lambda)}{d\lambda}\Big|_{\lambda=0}\lambda + \frac{1}{2}\frac{d^2V(\lambda)}{d\lambda^2}\Big|_{\lambda=0}\lambda^2 + \dots \quad (2.15)$$

donde  $\mathbf{H}(0)$  es igual a (2.12), tenemos que a primer orden serán cero debido a que la configuración geométrica del sistema se encuentra en un punto extremo que puede ser máximo, mínimo o punto silla. Así que las sin pérdida de generalidad podemos ignorarla y sólo considerar las correcciones a segundo orden

$$\mathbf{H}(\lambda) = \mathbf{p} + V(\lambda) = \mathbf{H}(0) + \frac{1}{2}\frac{d^2V(\lambda)}{d\lambda^2}\Big|_{\lambda=0}\lambda^2 + \dots \quad (2.16)$$

El signo de las correcciones a la energía nos dice qué tipo de extremos es la configuración: Si el signo es negativo, tenemos un máximo (configuración inestable). Si el signo es positivo, tenemos un mínimo (configuración estable).

Las correcciones a la energía se calculan tomando el valor esperado de las correcciones a segundo orden del potencial (2.13). Se pueden hacer los cálculos de las correcciones como función de la carga  $Z$  para cada uno de los modos normales de la configuración lineal.

Los resultados obtenidos muestran que la configuración lineal es inestable para cualquier desviación, de la forma lineal, para cualquier valor de  $Z$ , ver Figs. 2.15 y 2.14, ya que para un modo las correcciones son positivas (modo de estiramiento) mientras que para el otro modo (de doblamiento) las correcciones son negativas.

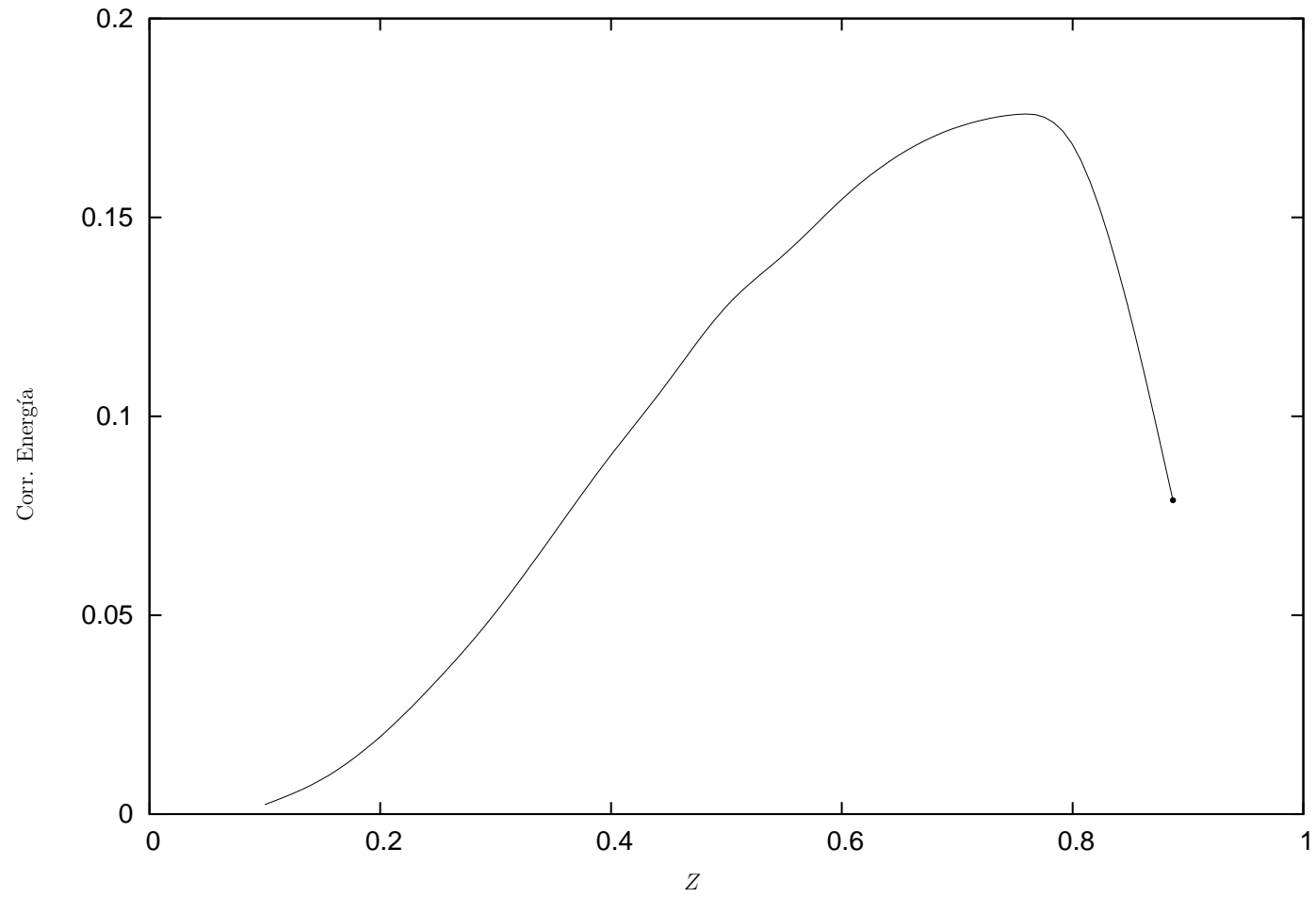


Figura 2.13: Corrección a la energía total como función de la carga  $Z$  para la configuración lineal del sistema  $(3Z, e)$ . Modo normal donde la carga central permanece fija y las cargas  $Z$  de los extremos se mueven hacia afuera manteniendo la configuración lineal (modo de estiramiento).



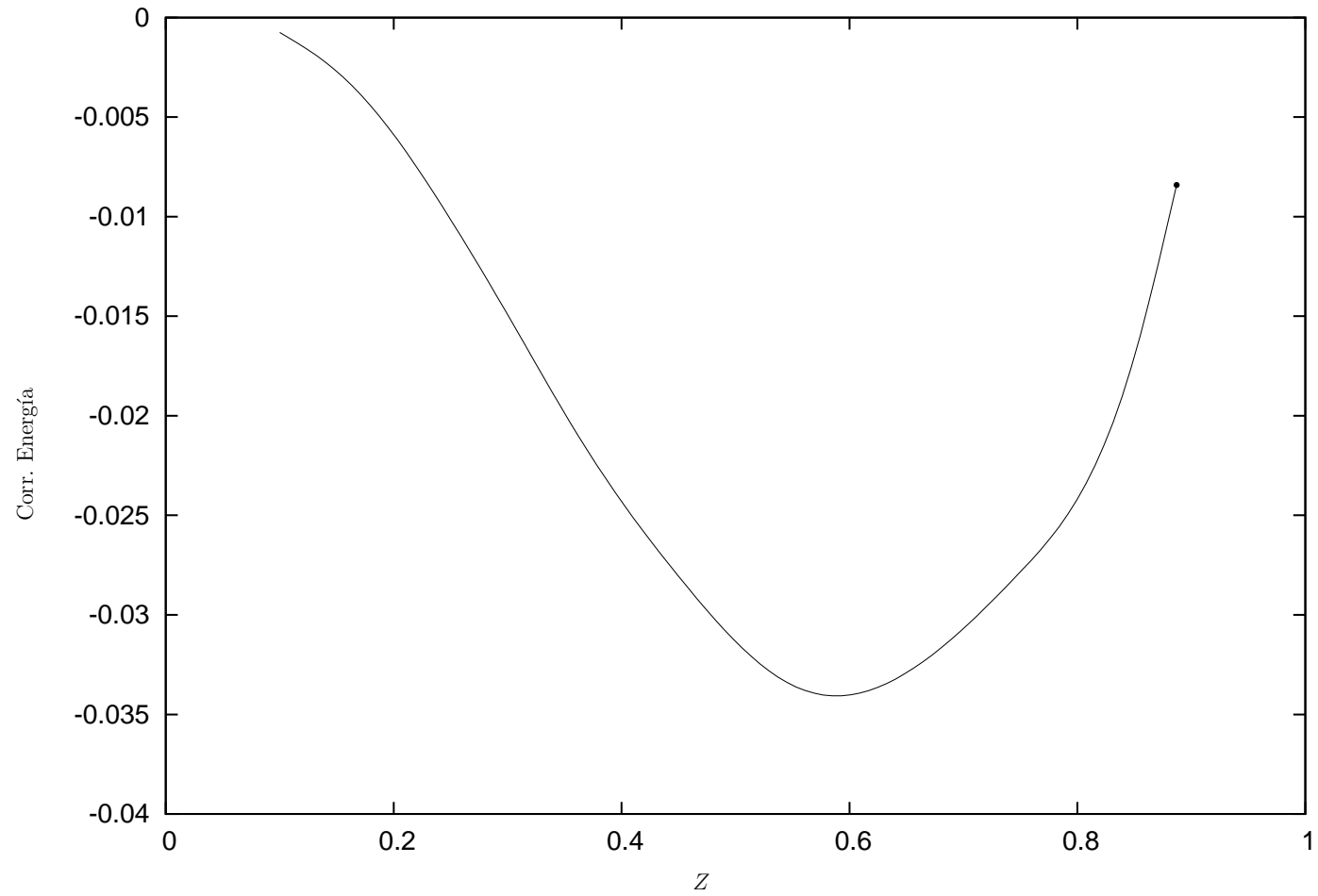


Figura 2.14: Corrección a la energía total como función de la carga  $Z$  para la configuración lineal del sistema  $(3Z, e)$ . Modo normal donde la carga central se mueve perpendicularmente fuera de la línea mientras las de los extremos permanecen fijos (modo de doblamiento).

### 2.3.2.2. Configuración triangular equilátera

Al igual que para la configuración lineal, para la configuración triangular equilátera se hace un estudio perturbativo de la estabilidad geométrica. Se usan sólo dos de los cuatro modos normales de vibración del sistema: El modo simétrico de estiramiento (modo de respiración), donde las cargas se mueven alejándose del centro del triángulo de forma simétrica en las direcciones de cada una de las medias del triángulo que pasan por los centros cargados, manteniendo la forma del triángulo equilátero, ver Fig. 2.15a. El segundo modo normal es modo asimétrico, donde una de las cargas se mueve sobre la perpendicular del lado que forman las dos restantes, y las otras dos cargas se alejan una de la otra sobre la línea que las une, ver Fig. 2.15b.

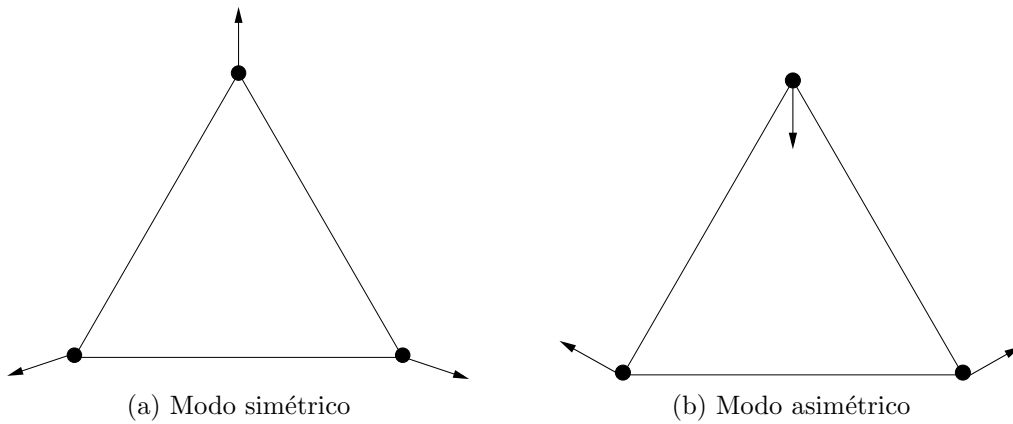


Figura 2.15: Modos normales considerados para hacer las correcciones a la energía total  $E_T$ . (a) Modo normal de estiramiento donde las cargas mantienen su configuración triangular equilátera y el sistema se reescala, se hace más grande o más pequeño de forma periódica. (b) Modo normal de estiramiento asimétrico.

El Hamiltoniano de la configuración triangular es:

$$\mathbf{H} = \mathbf{p}^2 + 6Z^2 \frac{1}{R} - 2Z \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \right), \quad (2.17)$$

donde  $\mathbf{p}$  es el momento del electrón,  $R$  es la distancia entre las cargas  $Z$  y  $r_k$  es la distancia entre el electrón y la  $i$ -ésima carga  $Z$ ,  $i = 1, 2, 3$ .

Se hace un estudio perturbativo igual que en la configuración lineal se calcula el valor esperado de las correcciones a segundo orden del Hamiltoniano

(2.16). Se obtienen las curvas de las correcciones de la energía como función de la carga  $Z$ , ver Figs. 2.16, 2.17. En las curvas se ve que el signo de las correcciones es positivo para los dos modos de vibración, y de esto se puede concluir que: En la aproximación de Born-Oppenheimer la configuración triangular equilátera, donde los tres centros cargados están fijos en los vértices del triángulo equilátero (Fig. 2.11), es estable para cualquier deformación dentro del dominio de cargas  $Z < Z_{cr}$ .

Dado que la configuración triangular equilátera es la única estable geométricamente, sólo consideraremos ésta configuración.

### 2.3.3. Funciones de Prueba

La función de prueba usada para obtener los resultados numéricos es una combinación lineal de seis funciones:

$$\Psi_p = \sum_{j=1}^6 A_j \psi^{(j)} , \quad (2.18)$$

donde  $A_j$  son parámetros lineales. De nuevo, cada función  $\psi^{(j)}$  se escoge de tal forma que describan diferentes características físicas del sistema. En general,  $\psi^{(j)}$  tiene la forma de un producto simetrizado de tres orbitales  $1s$  de Coulomb (funciones de Slater)

$$\psi^{(j)} = e^{-\alpha_1^{(j)} r_1 - \alpha_2^{(j)} r_2 - \alpha_3^{(j)} r_3} . \quad (2.19)$$

Ahora se hará una descripción breve de cada una de las funciones:

$\psi^{(1)}$ : Todos los parámetros  $\alpha$ 's se escogen iguales a  $\alpha_1$ ,

$$\psi^{(1)} = e^{-\alpha_1(r_1+r_2+r_3)} . \quad (2.20)$$

Es una función del tipo Heitler-London. Esta función corresponde a una interacción coherente entre electrón y todos los centros cargados. Supuestamente describe al sistema a distancias pequeñas entre los centros cargados, y probablemente la configuración de equilibrio.

$\psi^{(2)}$ : Dos parámetros  $\alpha$ 's son iguales a cero y el restante es igual a  $\alpha_2$ ,

$$\psi^{(2)} = e^{-\alpha_2 r_1} + e^{-\alpha_2 r_2} + e^{-\alpha_2 r_3} . \quad (2.21)$$

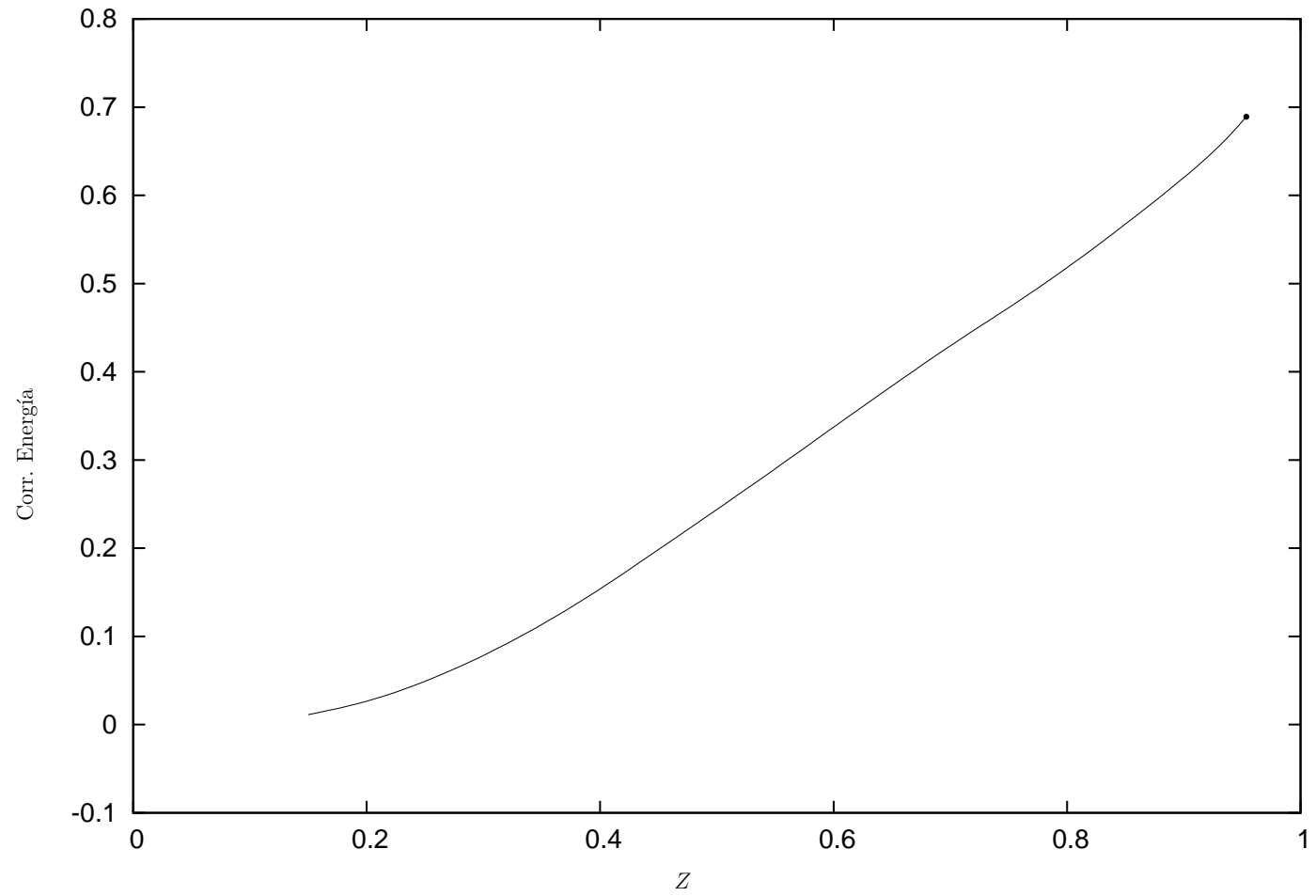


Figura 2.16: Corrección a la energía total como función de la carga  $Z$  en configuración triangular equilátera para el sistema  $(3Z, e)$ . Modo normal donde la configuración equilátera no se rompe (modo de respiración).

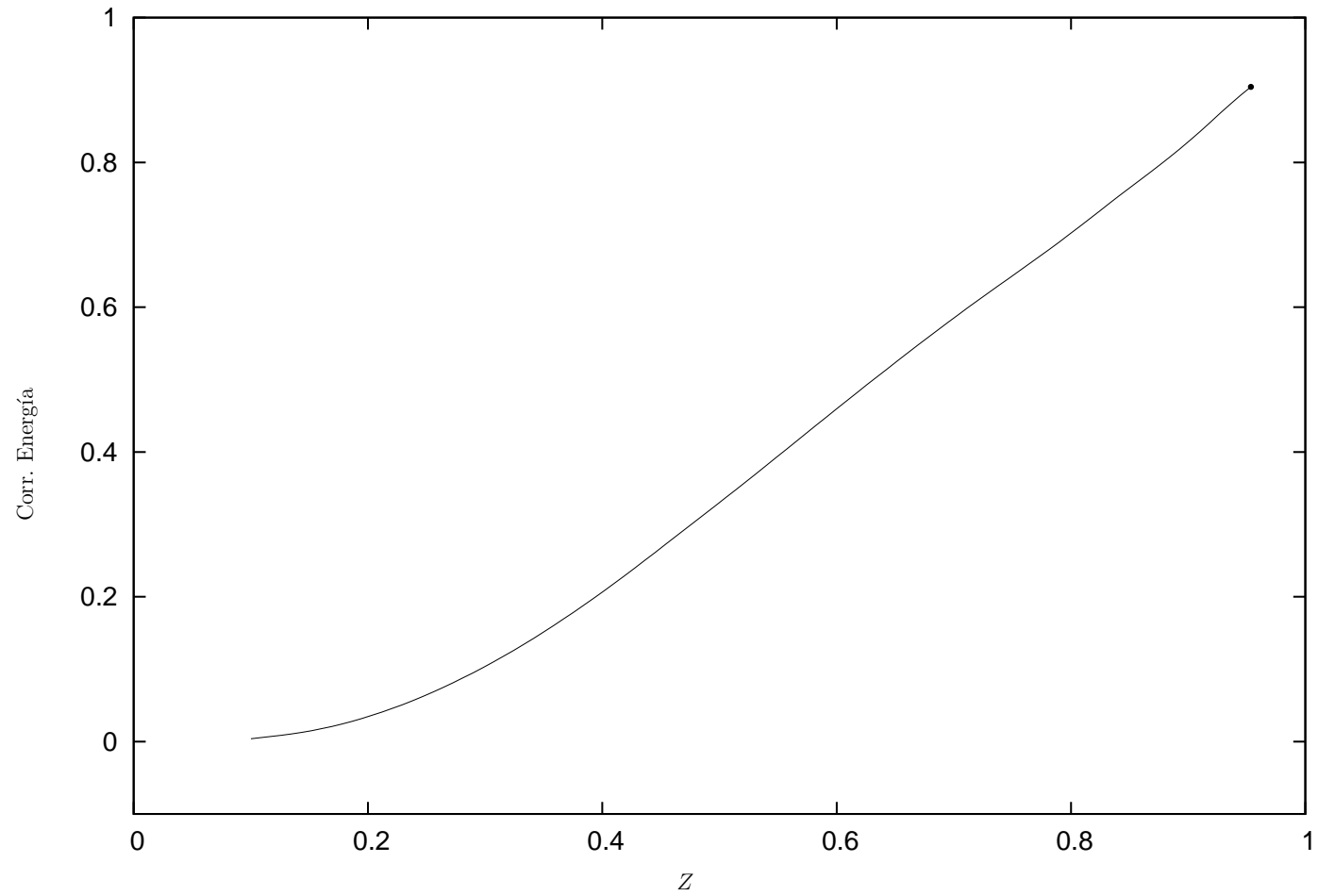


Figura 2.17: Corrección a la energía total como función de la carga  $Z$  en configuración triangular equilátera para el sistema  $(3Z, e)$ . Modo normal donde las cargas de la base se mueven hacia afuera en un ángulo de  $\pi/3$  con respecto de la horizontal mientras que la carga del centro se mueve hacia abajo.

Es una función del tipo Hund-Mulliken. Ésta función posiblemente describe al sistema a grandes distancias, donde esencialmente el electrón interactúa con sólo una de las cargas  $Z$ , realizando una interacción incoherente.

$\psi^{(3)}$ : Un parámetro  $\alpha$  es igual a cero, los otros dos son diferentes de cero pero iguales a  $\alpha_3$ ,

$$\psi^{(3)} = e^{-\alpha_3(r_1+r_2)} + e^{-\alpha_3(r_1+r_3)} + e^{-\alpha_3(r_2+r_3)}. \quad (2.22)$$

Se asume que esta función describe al sistema  $(2Z, e) + Z$  cuando el triángulo es de un tamaño suficientemente pequeño. De hecho, es una función del tipo Heitler-London de  $(2Z, e)$  simetrizada sobre las cargas  $Z$ .

$\psi^{(4)}$ : Un parámetro  $\alpha$  es igual a cero y los otros dos son diferentes uno de la otro y son iguales a  $\alpha_{4,5}$ , respectivamente,

$$\begin{aligned} \psi^{(4)} &= e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_2} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_1} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_3} \\ &+ e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_1} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_3} + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_2}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Se asume que esta función describe el sistema  $(2Z, e) + Z$ . De hecho, es una función del tipo Guillemin-Zener de  $(2Z, e)$  simetrizada sobre las cargas. Si  $\alpha_4 = \alpha_5$ , la función  $\psi^{(4)}$  se reduce a  $\psi^{(3)}$ . Si  $\alpha_4 = 0$ , la función  $\psi^{(4)}$  se reduce a  $\psi^{(2)}$ . Entonces  $\psi^{(4)}$  es una interpolación no lineal entre  $\psi^{(2)}$  y  $\psi^{(3)}$ . Esta función tiene que describir distancias intermedias entre las cargas.

$\psi^{(5)}$ : Dos parámetros  $\alpha$ 's son iguales pero diferentes al tercer parámetro  $\alpha$ ,

$$\begin{aligned} \psi^{(5)} &= e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_7 r_3} + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_2} \\ &+ e^{-\alpha_6 r_2 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_3} + e^{-\alpha_6 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_1} \\ &+ e^{-\alpha_6 r_3 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_2} + e^{-\alpha_6 r_3 - \alpha_6 r_2 - \alpha_7 r_1}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Esta función describe un estado “mezclado” de tres átomos de hidrógeno con carga  $Z$ . Si  $\alpha_6 = \alpha_7$ , la función  $\psi^{(5)}$  se reduce a  $\psi^{(1)}$ . Si  $\alpha_6 = 0$ , la función  $\psi^{(5)}$  se reduce a  $\psi^{(2)}$ . Si  $\alpha_7 = 0$ , la función  $\psi^{(5)}$  se reduce a  $\psi^{(3)}$ . Entonces  $\psi^{(5)}$  es una interpolación no lineal entre  $\psi^{(1)}$ ,  $\psi^{(2)}$  y  $\psi^{(3)}$ . Como la función (2.23), ésta es una función del tipo Guillemin-Zener y debe describir distancias intermedias entre las cargas.

$\psi^{(6)}$ : Todos los parámetros  $\alpha$ 's son diferentes,

$$\begin{aligned} \psi^{(6)} &= e^{-\alpha_8 r_1 - \alpha_9 r_2 - \alpha_{10} r_3} + e^{-\alpha_8 r_1 - \alpha_9 r_3 - \alpha_{10} r_2} \\ &+ e^{-\alpha_8 r_2 - \alpha_9 r_1 - \alpha_{10} r_3} + e^{-\alpha_8 r_2 - \alpha_9 r_3 - \alpha_{10} r_1} \\ &+ e^{-\alpha_8 r_3 - \alpha_9 r_1 - \alpha_{10} r_2} + e^{-\alpha_8 r_3 - \alpha_9 r_2 - \alpha_{10} r_1} . \end{aligned} \quad (2.25)$$

Ésta es una interpolación general no lineal de todas las funciones  $\psi^{(1-5)}$ .

El número total de parámetros de la función (2.18) es igual a 15, donde cinco de ellos son lineales. Hay que notar que sin pérdida de generalidad se puede considerar uno de los parámetros lineales iguales a uno.

#### 2.3.4. Puntos Críticos de $(3Z, e)$

Estudiando la energía total como función de la carga  $Z$  se encuentra que el sistema puede existir para cargas  $0 < Z < Z_{cr}$  con  $Z_{cr} = 0.9539$  para la configuración triangular equilátera.

Los resultados de los cálculos variaciones de la energía total como función de la carga se muestran en la Tabla 2.3.

En la Fig. 2.18 se muestra la curva de energía total como función de la carga  $Z$

$Z$	$E_T$
0	0
0.1000	-0.05722
0.2000	-0.17324
0.3000	-0.30409
0.4000	-0.42668
0.5000	-0.52903
0.6000	-0.60525
0.7000	-0.65460
0.8000	-0.68013
0.8500	-0.68613
0.9000	-0.68971
0.9100	-0.69038
0.9200	-0.69112
0.9300	-0.69199
0.9400	-0.69307
0.9500	-0.69457
0.9539	-0.69534

Tabla 2.3: Energía total  $E_T$  como función de la carga  $Z$ , calculada numéricamente mediante el método variacional usando la función de prueba (2.18).



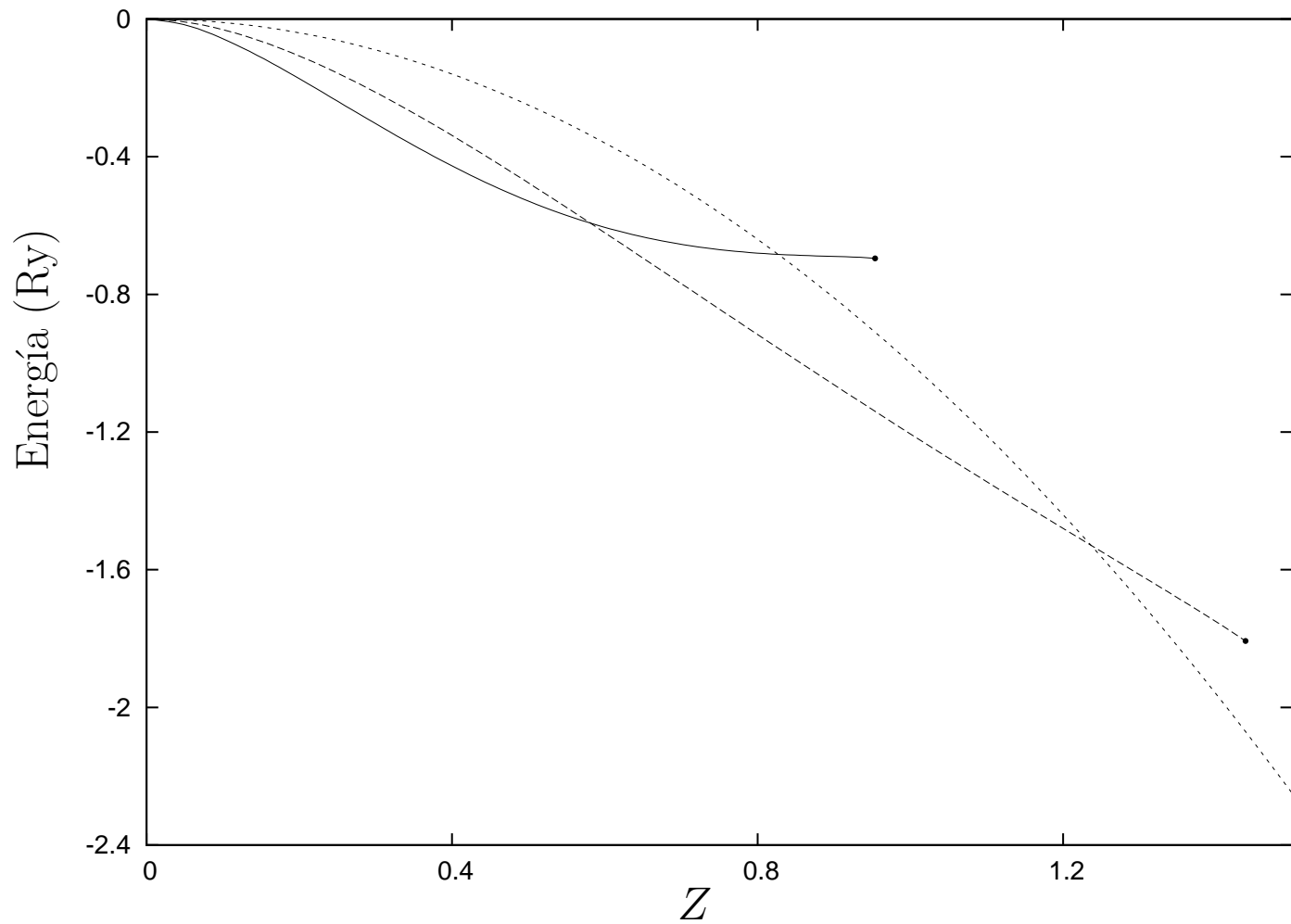


Figura 2.18: Energía total  $E_T$  como función de la carga  $Z$  para diferentes sistemas de un electrón. Energía de los sistemas  $(Z, e)$  (línea punteada),  $(2Z, e)$  (línea larga punteada) y  $(3Z, 3)$  (línea continua).

El comportamiento de la energía como función de la carga cerca del punto crítico  $Z_{cr}$  está dado por el expansión de Puiseux:

$$\begin{aligned} E(Z) = & -0.6954 + 0.2700(Z_{cr} - Z) - 1.0357(Z_{cr} - Z)^{3/2} \quad (2.26) \\ & + 1.3360(Z_{cr} - Z)^2 - 0.1350(Z_{cr} - Z)^{5/2} \\ & + 2.3395(Z_{cr} - Z)^3 - 1.8714(Z_{cr} - Z)^{7/2} \end{aligned}$$

Este ajuste está basado en los datos que están en el dominio  $Z \in [0.80, 0.93]$  (19 puntos). Este comportamiento muestra que el punto crítico puede ser un punto rama de segundo orden.

Para el segundo punto crítico  $Z = 0$ , el comportamiento de la energía como función de la carga cerca de cero ( $Z \in [0, 0.30]$  con 7 puntos) está dado por la expansión de Taylor:

$$E(Z) = -7.4257Z^2 + 19.3244Z^3 - 19.4662Z^4 + \dots \quad (2.27)$$

La comparación entre los ajustes y la energía cerca de los puntos críticos se muestra en la Tabla 2.4.

La estabilidad global se puede ver a partir de los dominios de metaestabilidad del sistema. Éstos dominios de metaestabilidad se pueden ver a partir de los puntos de cruce entre las curvas de energía, ver Fig. 2.18. Para cargas  $Z \in (0.8269, 0.9539)$  para la configuración triangular equilátera el sistema es metaestable con dos canales de decaimiento:

$$\begin{aligned} (3Z, e) & \rightarrow (Z, e) + Z + Z, \\ (3Z, e) & \rightarrow (2Z, e) + Z. \end{aligned}$$

Para  $Z \in (0.5811, 0.8269)$  el sistema es metaestable con un canal de decaimiento

$$(3Z, e) \rightarrow (2Z, e) + Z,$$

y, finalmente, para  $Z < 0.5811$  el sistema es estable.

De nuevo, el comportamiento de los parámetros  $\alpha$  como función de la carga, cerca de los puntos críticos, se presenta en las Figs. 2.19 y 2.20. Que nos indica que el sistema es bien comportado cerca de los puntos críticos y que las integrales del funcional de energía convergen.

En cuanto a la distancia de equilibrio  $R_{eq}$  como función de la carga  $Z$ , tenemos que existe una distancia mínima  $R_{eq} = 2.413$  correspondiente a la carga  $Z = 0.391$  (ver Fig. 2.21); éstos valores no representan ningún punto crítico.

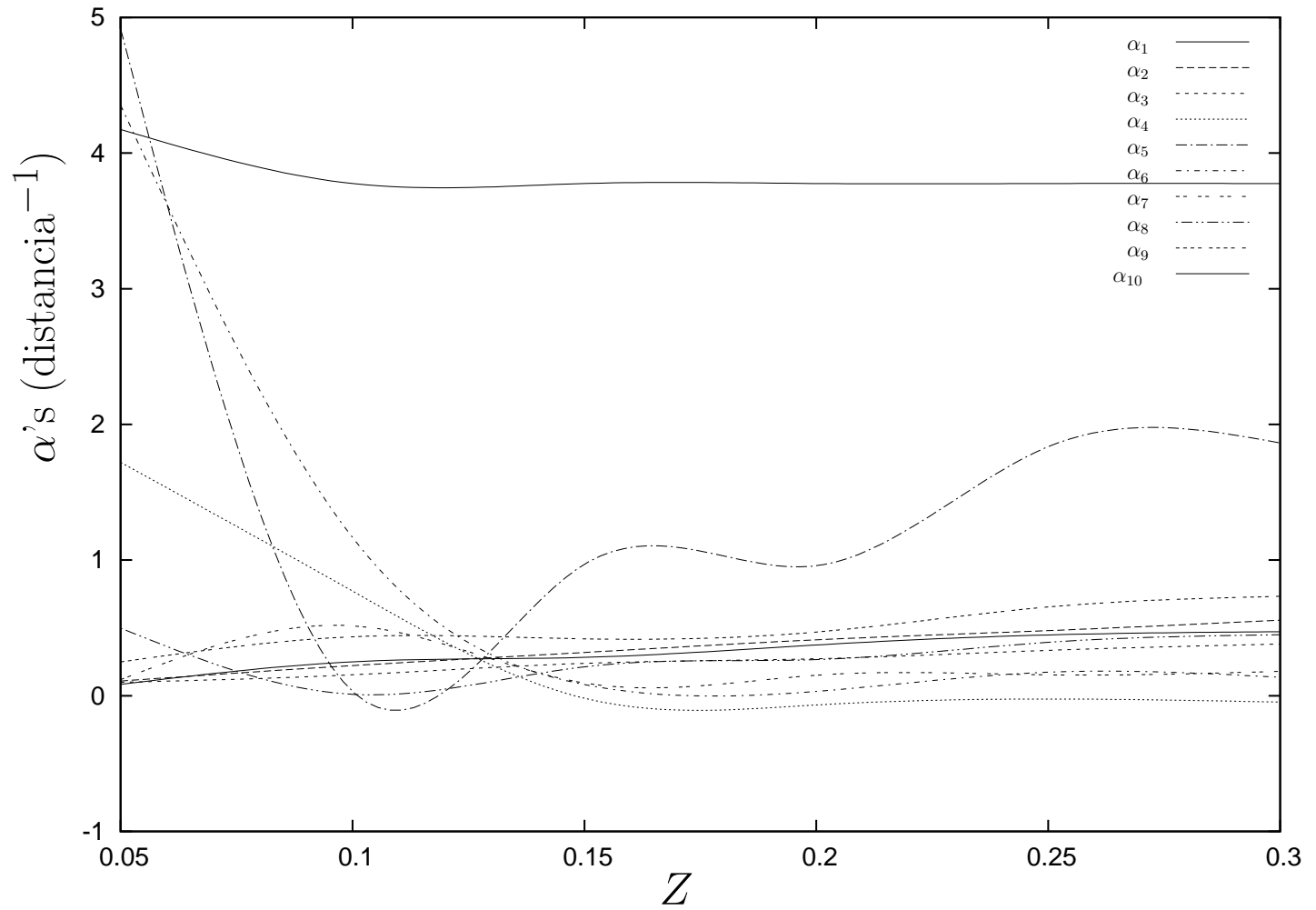


Figura 2.19: Parámetros variacionales  $\alpha$  de la función de prueba (2.18), cerca de  $Z = 0$ , como función de la carga  $Z$ .

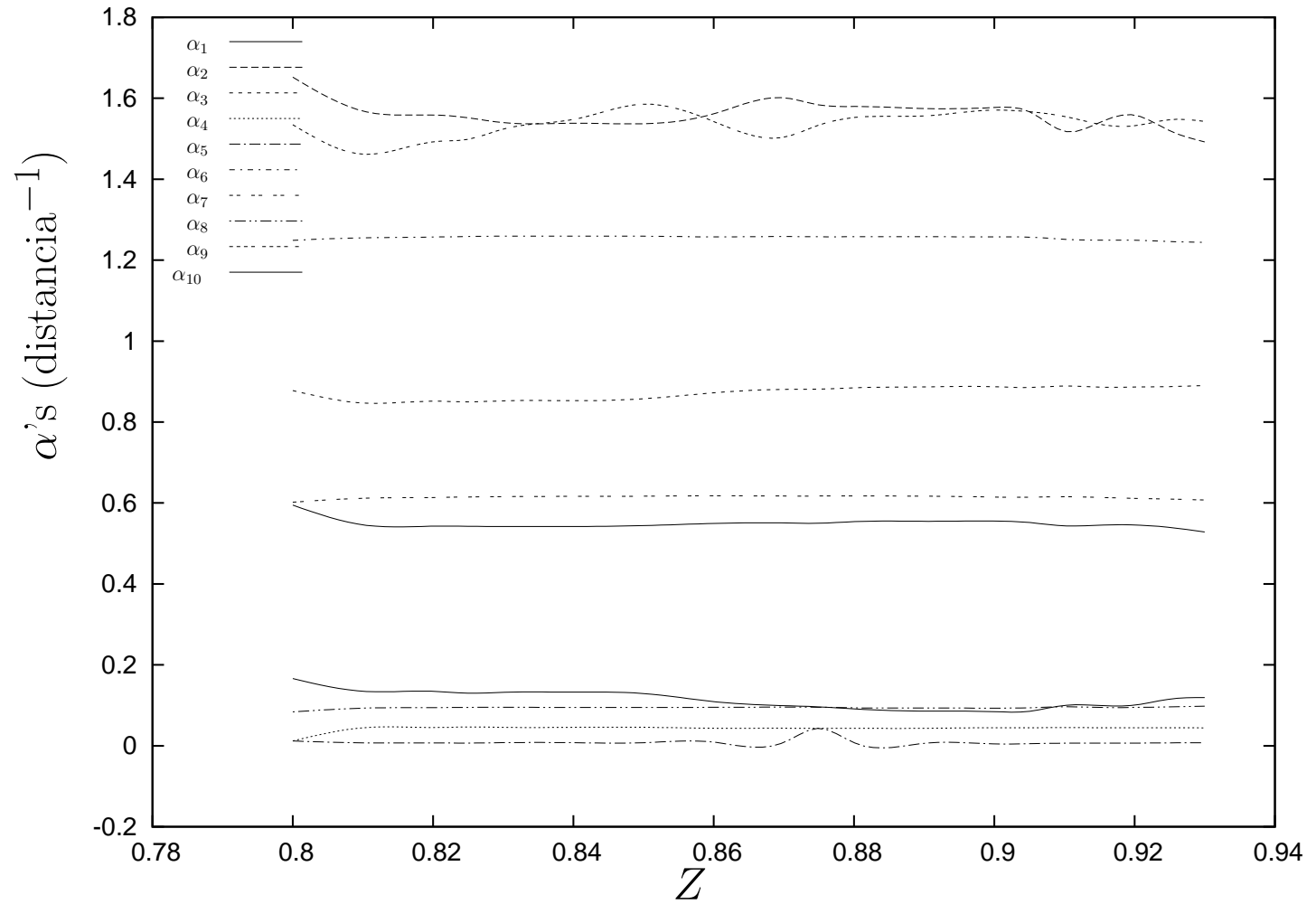


Figura 2.20: Parámetros variacionales  $\alpha$  de la función de prueba (2.18), cerca de  $Z = Z_{cr}$ , como función de la carga  $Z$ .

$Z$	$E_T$	Ajuste
0.100	-0.057230	-0.056880
0.150	-0.111367	-0.111714
0.200	-0.173248	-0.173581
0.250	-0.238656	-0.238205
0.300	-0.304100	-0.304235
<hr/>		
0.800	-0.680137	-0.680137
0.810	-0.681623	-0.681623
0.820	-0.682953	-0.682953
0.830	-0.684139	-0.684139
0.840	-0.685194	-0.685194
0.850	-0.686132	-0.686132
0.860	-0.686969	-0.686969
0.870	-0.687724	-0.687724
0.875	-0.688076	-0.688076
0.880	-0.688417	-0.688417
0.890	-0.689071	-0.689071
0.900	-0.689716	-0.689716
0.905	-0.690045	-0.690045
0.910	-0.690385	-0.690385
0.915	-0.690743	-0.690743
0.920	-0.691123	-0.691123
0.925	-0.691536	-0.691536
0.930	-0.691991	-0.691991

Tabla 2.4: Comparación entre la energía total y los ajustes (2.27), para  $Z \leq 0.3$ , y (2.26) para  $Z \geq 0.80$

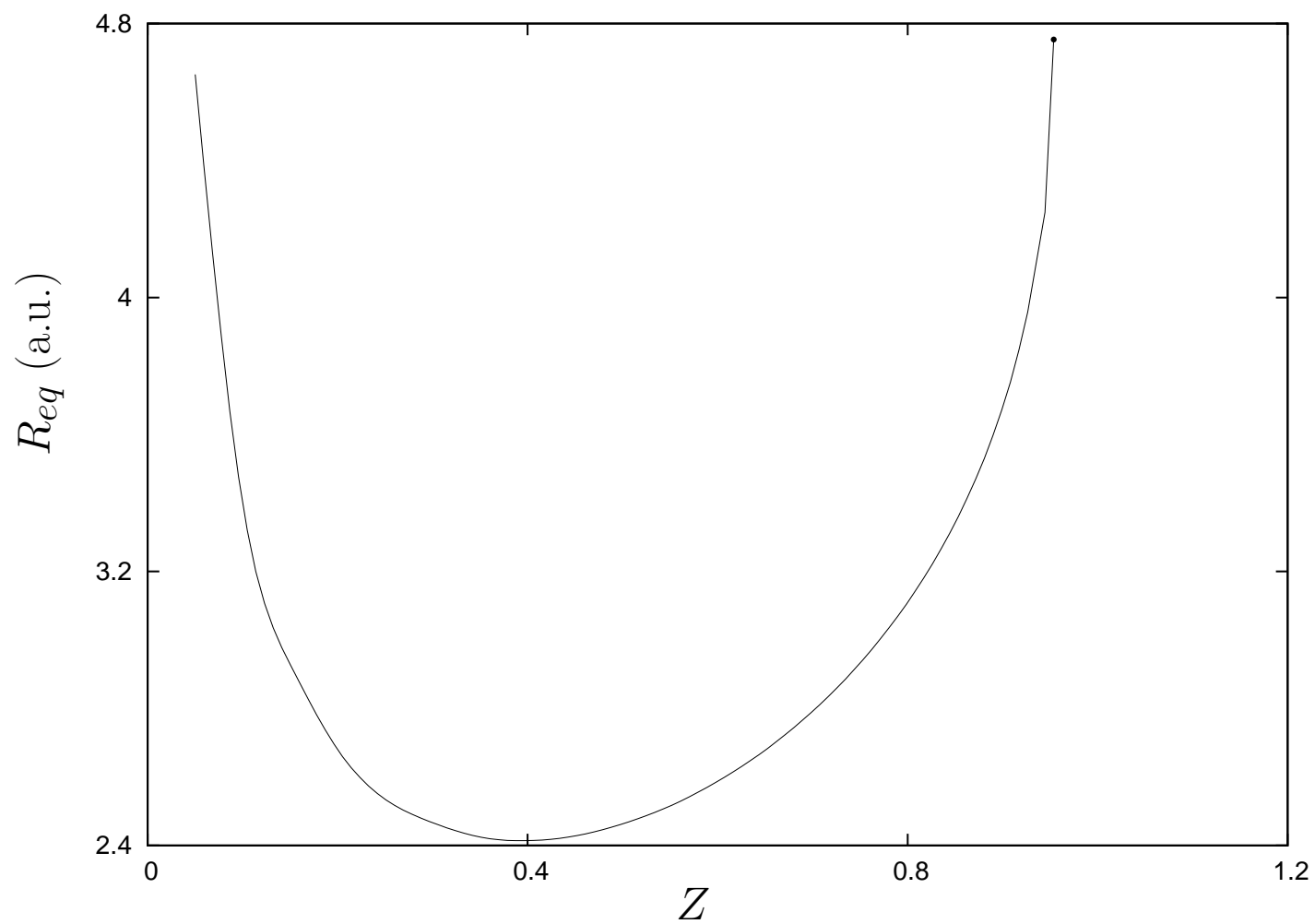


Figura 2.21: Distancia de equilibrio  $R_{eq}$  como función de la carga  $Z$  para el sistema  $(3Z, e)$  en configuración triangular equilátera..

Finalmente presentamos en la Fig. 2.22 la densidad de probabilidad  $\rho(x, y)$  como función de la carga. Consideramos que el plano formado por las cargas  $Z$  define un sistema coordenado cartesiano, donde el origen se encuentra en el centro del triángulo equilátero y el eje  $z$  es perpendicular al plano.

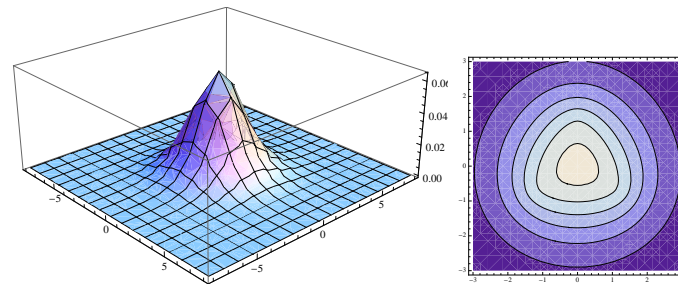
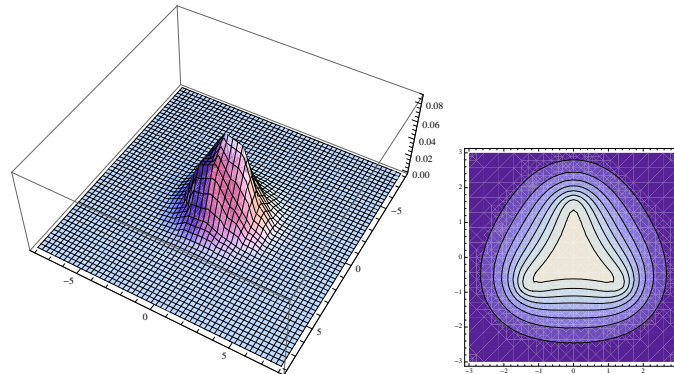
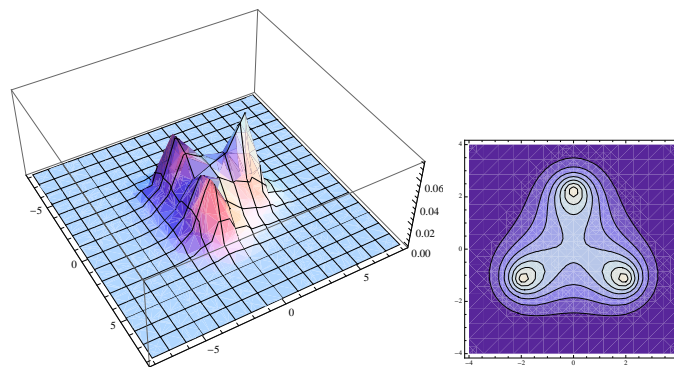
(a)  $Z = 0.30$ (b)  $Z = 0.70$ (c)  $Z = 0.93$ 

Figura 2.22: Evolución de la densidad de probabilidad  $\rho(x, y)$  como función de la carga  $Z$ . Para cada valor de la carga se presenta la densidad de probabilidad  $\rho(x, y)$  y las líneas de contorno de ésta. Se puede ver la evolución del sistema; donde para cargas pequeñas el electrón se concentra en las tres cargas, para cargas intermedias el electrón se reparte entre las tres cargas, y finalmente para cargas cercanas a la carga crítica el electrón se encuentra cerca de una de las cargas. Siempre se aprecian tres picos debido a que la función (2.18) está simetrizada.



## 2.4. Sistema $(4Z, e)$

### 2.4.1. Consideraciones Generales

El sistema consiste en cuatro centros cargados de carga  $Z$  y un electrón en interacción Coulombiana. Consideramos la configuración más simétrica<sup>f</sup> donde las cargas se encuentran fijas en los vértices de un tetraedro, ver Fig. 2.23.

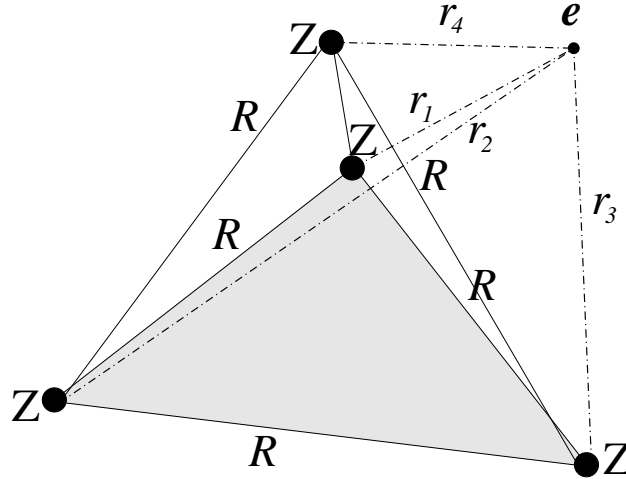


Figura 2.23: Sistema molecular  $(4Z, e)$  en configuración tetraédrica. Las cargas están fijas en los vértices del tetraedro. El electrón está en el punto  $e$ .

El Hamiltoniano del sistema es:

$$\mathbf{H} = \mathbf{p}^2 + Z^2 \frac{12}{R} - 2Z \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \frac{1}{r_4} \right), \quad (2.28)$$

donde  $\mathbf{p}$  es el momento del electrón,  $R$  es la distancia entre las cargas  $Z$  y  $r_i$  son las distancias entre el electrón y la  $i$ -ésima carga,  $i = 1, 2, 3, 4$ .

<sup>f</sup>Tras hacer un estudio de estabilidad geométrica, se llegó a la conclusión que el tetraedro es la única configuración estable para cualquier valor de  $Z$ . En el estudio se consideró, de forma perturbativa, las correcciones a la energía debido a pequeñas deformaciones con respecto a las diferentes configuraciones geométricas como la lineal, cuadrada y tetraédrica. Al considerar las deformaciones se usaron los modos normales de cada configuración. En los casos de las configuraciones lineal y cuadrada resulta que son inestables geométricamente; es decir las correcciones son negativas.

### 2.4.2. Funciones de Prueba

El método variacional es usado para obtener resultados numéricos. La función de prueba usada es una combinación lineal de tres funciones:

$$\Psi_p = \sum_{j=1}^3 A_j \psi^{(j)}, \quad (2.29)$$

donde  $A_j$  son parámetros lineales. Cada función  $\psi^{(j)}$  se escoge de tal forma que describa alguna característica física del sistema. En general,  $\psi^{(j)}$  tiene la forma de un producto simetrizado de tres orbitales 1s de Coulomb (funciones de Slater)

$$\psi^{(j)} = e^{-\alpha_1^{(j)} r_1 - \alpha_2^{(j)} r_2 - \alpha_3^{(j)} r_3 - \alpha_4^{(j)} r_4}. \quad (2.30)$$

A continuación damos una descripción breve de cada una de las funciones  $\psi^{(j)}$ :

$\psi^{(1)}$  : Todos los parámetros  $\alpha$ 's se escogen iguales a  $\alpha_1$ ,

$$\psi^{(1)} = e^{-\alpha_1(r_1+r_2+r_3+r_4)}. \quad (2.31)$$

Es una función del tipo Heitler-London. Ésta función corresponde a una interacción coherente entre el electrón y las cargas  $Z$ . Supuestamente esta función describe el sistema a distancias pequeñas entre las cargas  $Z$ , y probablemente a distancias cercanas a la configuración de equilibrio.

$\psi^{(2)}$  : Tres parámetros  $\alpha$  son iguales a cero y el restante es igual a  $\alpha_2$ ,

$$\psi^{(2)} = e^{-\alpha_2 r_1} + e^{-\alpha_2 r_2} + e^{-\alpha_2 r_3} + e^{-\alpha_2 r_4}. \quad (2.32)$$

Es una función del tipo Hund-Mulliken. Ésta función posiblemente describe el sistema a distancias grandes entre las cargas  $Z$ , donde esencialmente el electrón interactúa con una carga  $Z$  a la vez en una interacción incoherente.

$\psi^{(3)}$  : Todas los parámetros  $\alpha$  son diferentes unos de otros y diferentes de

cero.

$$\begin{aligned}
\psi^{(3)} = & e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_4} + e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_5 r_4} \\
& + e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_4 r_3 - \alpha_6 r_4} + e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_4 r_4} \\
& + e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_4} + e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_4 r_4} \\
& + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_4} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_5 r_4} \\
& + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_6 r_4} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_3 r_4} \\
& + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_5 r_4} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_3 r_4} \\
& + e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_3 - \alpha_6 r_4} + e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_4 r_4} \\
& + e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_4 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_6 r_4} + e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_4 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_3 r_4} \\
& + e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_4 r_3 - \alpha_3 r_4} \\
& + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_4} + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_4 r_4} \\
& + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_4 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_5 r_4} + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_3 r_4} \\
& + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_4 r_3 - \alpha_3 r_4} \quad (2.33)
\end{aligned}$$

Podemos ver que la función de prueba  $\psi^{(1)}$  y  $\psi^{(2)}$  son casos particulares de la función de prueba general  $\psi^{(3)}$ .

### 2.4.3. Puntos Críticos de $(4Z, e)$

Los resultados de los cálculos para la energía total  $E_T$  como función de la carga  $Z$  se presentan en la Tabla 2.5.

Como en todos los sistemas existen dos cargas críticas: La primera es  $Z = 0$  y la segunda se encuentra en  $Z_{cr} = 0.736$ . El sistema existe para las cargas  $0 < Z < Z_{cr}$ . En la Fig. 2.24 se muestra la curva de energía total como función de la carga.

$Z$	Energía
0	0
0.100	-0.09055
0.200	-0.23743
0.300	-0.35924
0.400	-0.42933
0.500	-0.44318
0.550	-0.43170
0.600	-0.41135
0.650	-0.38426
0.700	-0.35502
0.720	-0.34409
0.730	-0.33884

Tabla 2.5: Energía total  $E_T$  como función de la carga  $Z$ , para el sistema  $(4Z, e)$  en configuración tetraédrica, calculada numéricamente usando la función (2.29).

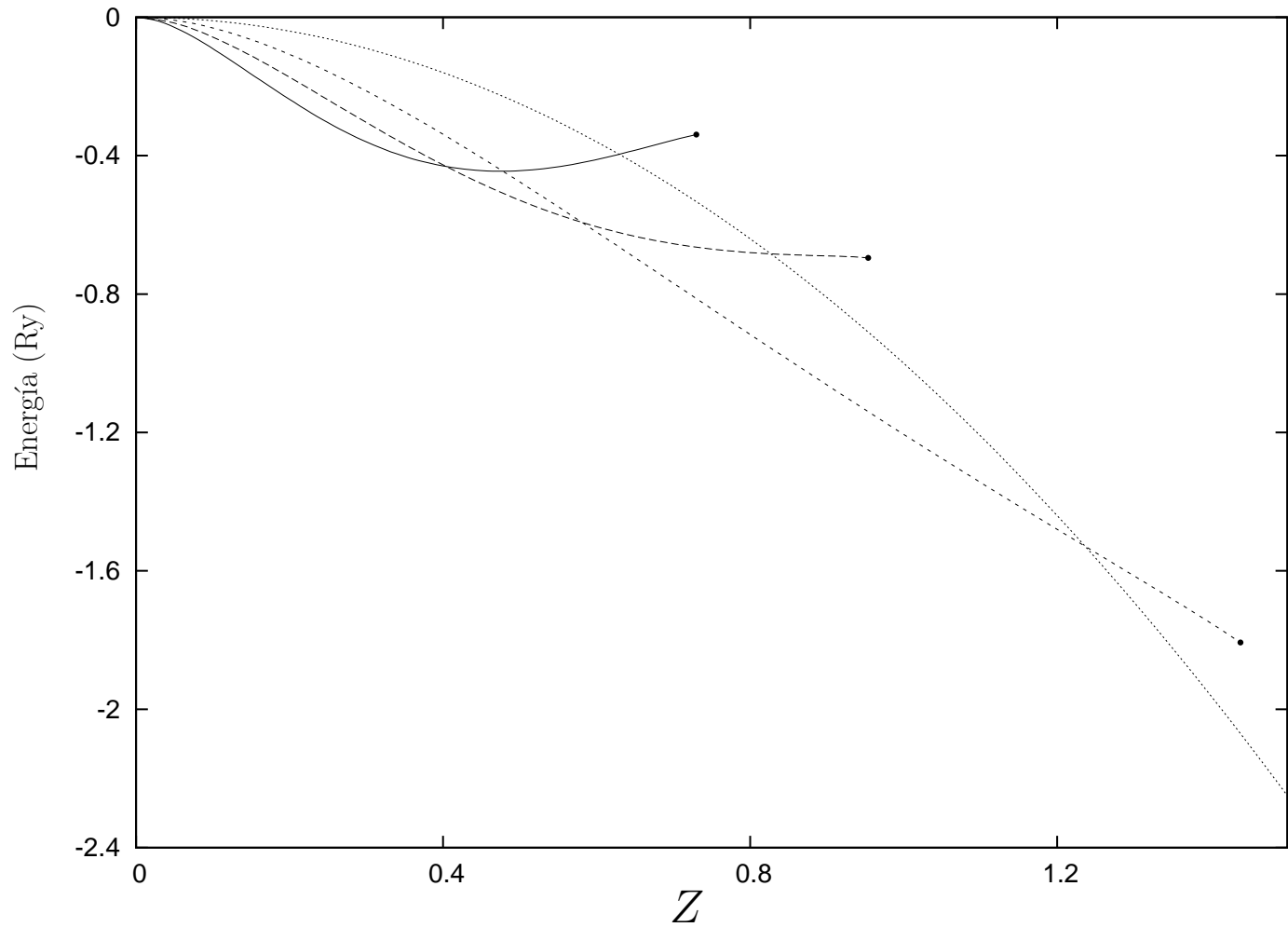


Figura 2.24: Energía total  $E_T$  como función de la carga  $Z$  para diferentes sistemas de un electrón. El sistema  $(Z, e)$  (línea punteada), el sistema  $(2Z, e)$  (línea rayada corta), el sistema  $(3Z, e)$  (línea rayada larga), y el sistema  $(4Z, e)$  (línea sólida).

El comportamiento de la energía total como función de la carga cerca de la carga crítica  $Z_{cr}$  está dado por la expansión de Puiseux:

$$E(Z) = -0.3368 - 0.2793(Z_{cr} - Z) - 1.5995(Z_{cr} - Z)^{3/2} \quad (2.34) \\ + 2.0214(Z_{cr} - Z)^2 + 0.9224(Z_{cr} - Z)^{5/2}$$

El resultado del ajuste está basado en los datos del dominio  $Z \in [0.60, 0.72]$  (12 puntos). Este comportamiento indica que el punto crítico es un punto rama de segundo orden.

Para el punto crítico  $Z = 0$ , el comportamiento de la energía como función de la carga cerca de  $Z = 0$  ( $Z \in [0, 0.15]$  con 7 puntos) está dado por la expansión de Taylor:

$$E(Z) = -14.3871Z^2 + 62.0529Z^3 - 102.4490Z^4 + \dots \quad (2.35)$$

La comparación entre los ajustes y la energía cerca de las cargas críticas se muestra en la Tabla 2.6.

La estabilidad global se puede ver en los dominios de metaestabilidad que están representados por los cruces en las curvas de energía como función de la carga (ver Fig. 2.24).

Para cargas  $Z \in (0.6290, 0.7360)$  el sistema en la configuración tetraédrica es metaestable con tres canales de decaimiento

$$(4Z, e) \rightarrow (Z, e) + Z + Z + Z, \\ (4Z, e) \rightarrow (2Z, e) + Z + Z, \\ (4Z, e) \rightarrow (3Z, e) + Z. \quad (2.36)$$

Para  $Z \in (0.4798, 0.6290)$  el sistema es metaestable con dos canales de decaimiento

$$(4Z, e) \rightarrow (2Z, e) + Z + Z, \\ (4Z, e) \rightarrow (3Z, e) + Z. \quad (2.37)$$

Para  $Z \in (0.4065, 0.4798)$  el sistema es metaestable con un canal de decaimiento

$$(4Z, e) \rightarrow (3Z, e) + Z.$$

Y finalmente para  $Z < 0.4065$  el sistema es estable.

El comportamiento de los parámetros  $\alpha$  como función de la carga, cerca de los puntos críticos se muestra en las Figs. 2.25 y 2.26.

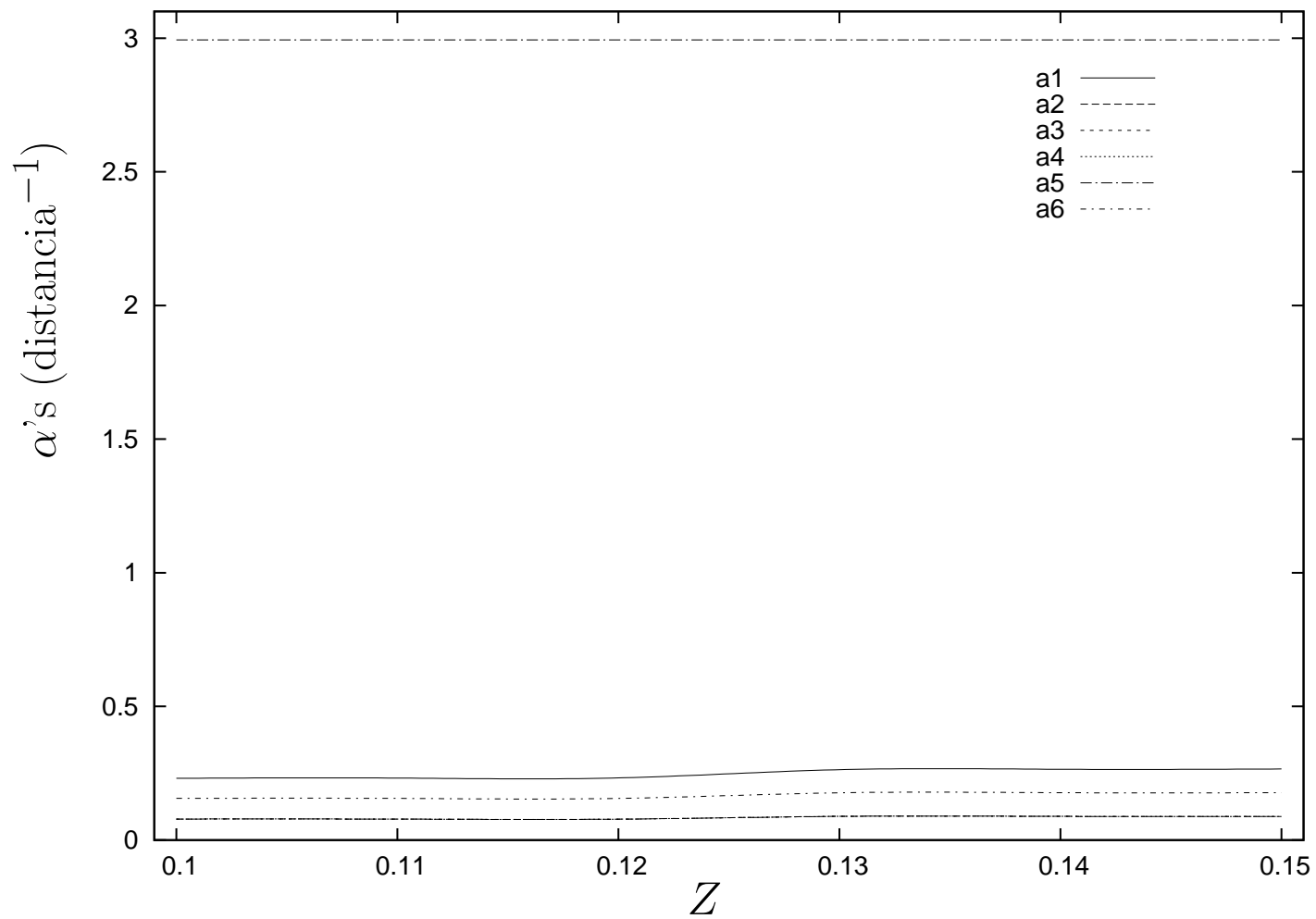
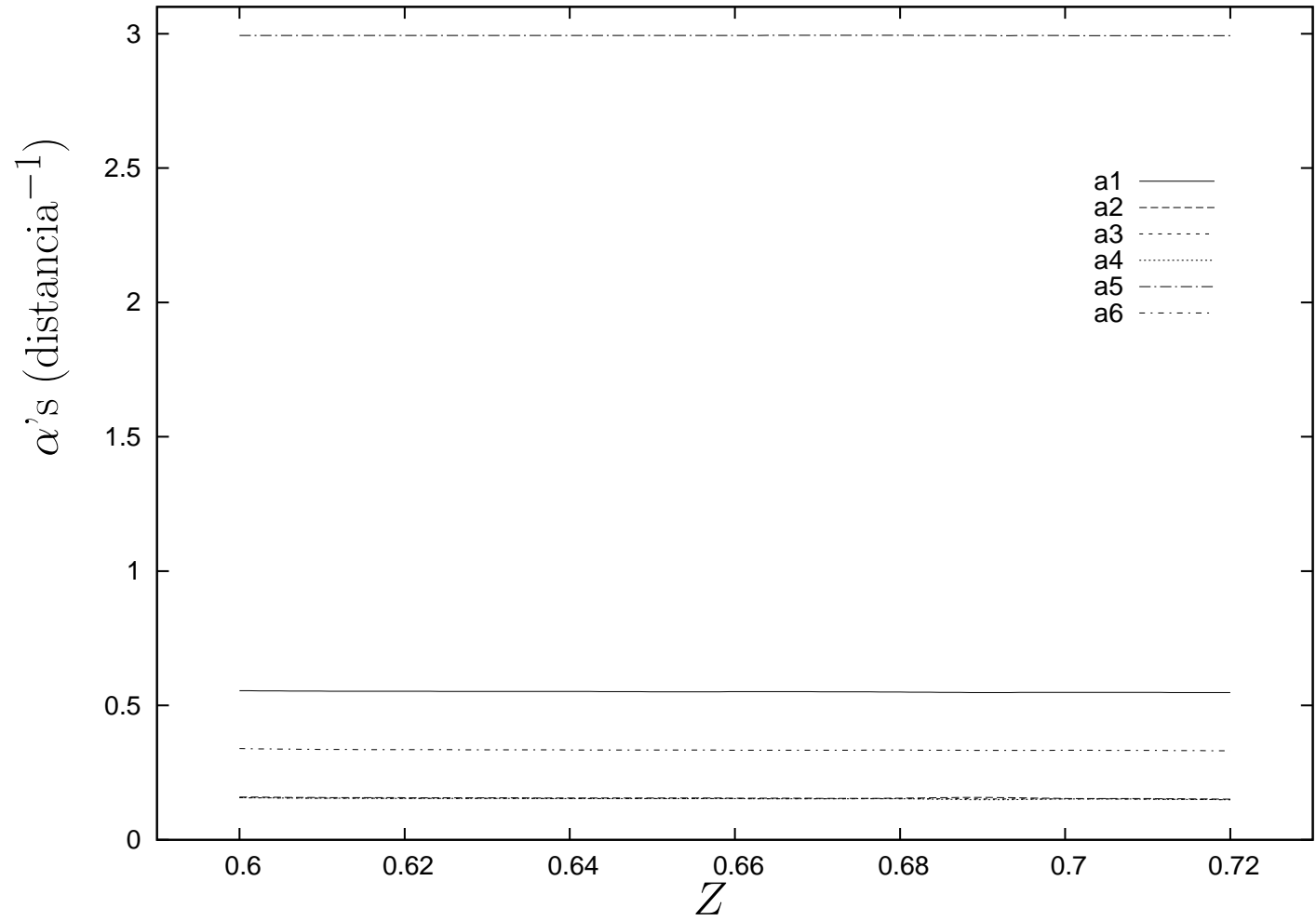


Figura 2.25: Parámetros  $\alpha$ , cerca de  $Z = 0$ , de la función de prueba (2.29) como función de la carga  $Z$ .

Figura 2.26: Parâmetros  $\alpha$ , cerca de  $Z = Z_{cr}$ , de la función de prueba (2.29) como función de la carga  $Z$ .



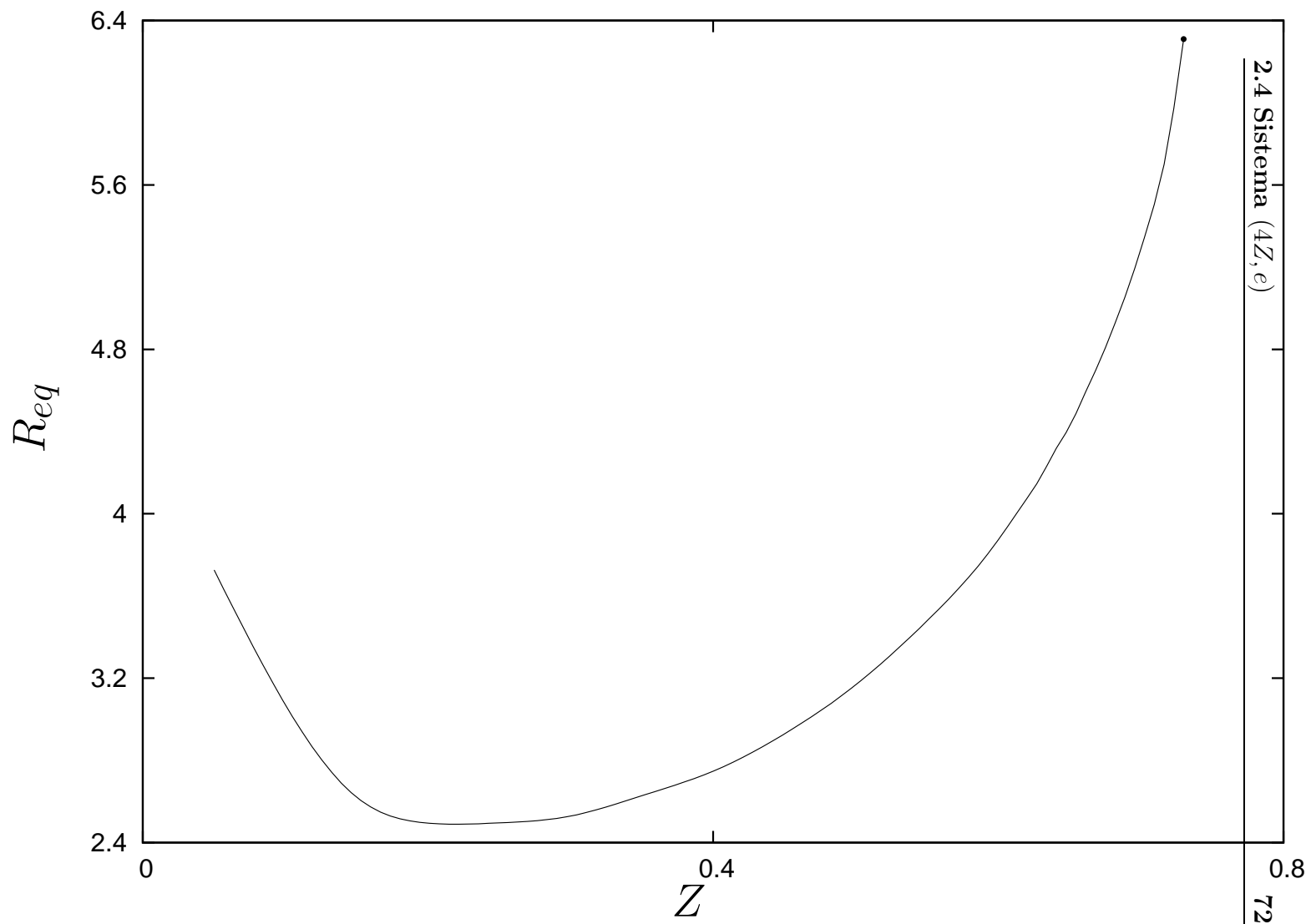


Figura 2.27: Distancia de equilibrio  $R_{eq}$  como función de la carga  $Z$  para el sistema  $(4Z, e)$ .

$Z$	$E_T$	Ajuste
0.10	-0.092030	-0.092063
0.11	-0.106530	-0.106491
0.12	-0.121220	-0.121190
0.13	-0.136020	-0.136072
0.14	-0.151080	-0.151070
0.15	-0.166150	-0.166145
<hr/>		
0.60	-0.411356	-0.411387
0.61	-0.406309	-0.406301
0.62	-0.401055	-0.401025
0.63	-0.395611	-0.395580
0.64	-0.389997	-0.389987
0.65	-0.384264	-0.384270
0.66	-0.378426	-0.378456
0.67	-0.372538	-0.372578
0.68	-0.366652	-0.366675
0.69	-0.360793	-0.360794
0.70	-0.355022	-0.354995
0.71	-0.349412	-0.349362
0.72	-0.344089	-0.344021

Tabla 2.6: Comparación entre de la energía total  $E_T$  y los ajustes, cerca de los puntos críticos. El ajuste (2.35), para  $Z \leq 0.15$ , y el ajuste (2.34), para  $Z \geq 0.60$ .

El comportamiento de la distancia de equilibrio como función de la carga se muestra en la Fig. 2.27. La distancia de equilibrio mínima es  $R_{eq} = 2.413$  para la carga  $Z = 0.391$ . Éstos valores no representan ningún punto crítico.

Finalmente en la Fig. 2.28 se muestra la densidad de probabilidad  $\rho = \rho(r)$ <sup>§</sup> como función de la carga. Se utilizaron coordenadas esféricas considerando que el origen se encuentra en el centro del tetraedro. De la figura podemos ver que la densidad de probabilidad es muy parecida en los tres casos ya que debido a que la función de prueba (2.29) está simetrizada los tres centros cargados tienen el mismo peso. Podemos ver que el electrón se

<sup>§</sup>La densidad de probabilidad en este caso se consideró en coordenadas esféricas, de esta forma  $\rho(r) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \sin\theta \Psi_p^2 d\theta d\phi$ .

---

va perdiendo localización sobre los centros cargados, y la probabilidad va descendiendo, conforme aumenta el valor de la carga  $Z$ .

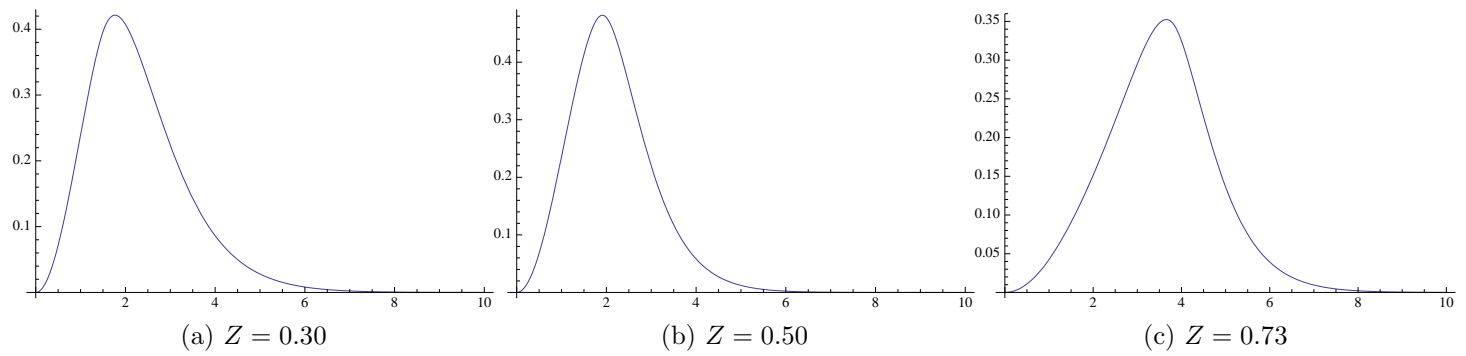


Figura 2.28: Evolución de la densidad de probabilidad (promediada en los ángulos) como función de  $r$  (dado en coordenadas esféricas)  $\rho(r)$  como función de la carga  $Z$ .

## 2.5. Sistema $(5Z, e)$

### 2.5.1. Consideraciones Generales

El sistema  $(5Z, e)$  consiste de cinco centros fijos con carga  $Z$  y un electrón en interacción Coulombiana. Se asume que la configuración geométrica más simétrica está dada por tres centros formando un triángulo equilátero de lado  $d$ , y otros dos centros que están simétricamente puestos en la perpendicular del triángulo que pasa por su centro y separadas por una distancia  $2h$ . Parece ser que ésta configuración es óptima ya que es estable con respecto a desviaciones pequeñas, ver Fig. 2.29.

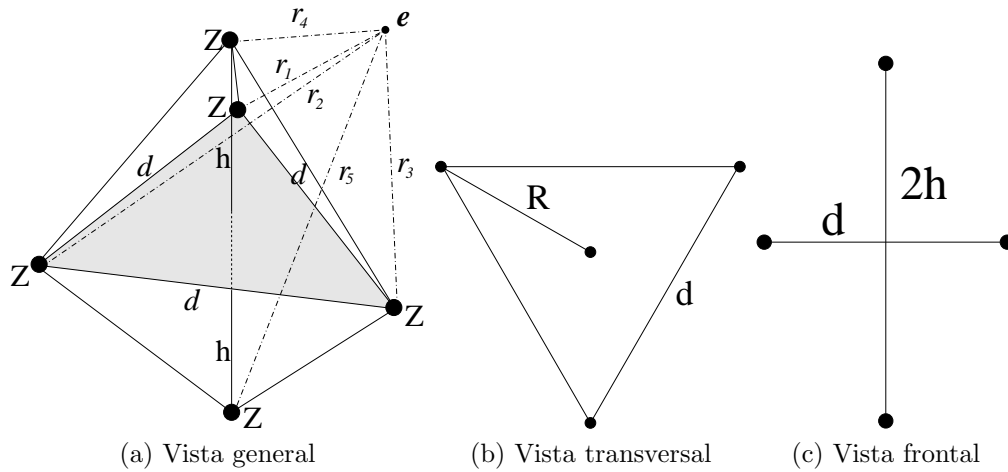


Figura 2.29: Sistema  $(5Z, e)$ . Las cargas están fijas en los vértices de la figura geométrica. El electrón está en el punto  $e$ .

La configuración geométrica corresponde a una elipsoide prolata, las cargas están dispuestas en la superficie. Tres cargas se encuentran sobre el círculo de radio máximo sobre el semi eje menor y las otras dos se encuentran en los puntos antipolares sobre el semieje mayor, como se muestra en la Fig. 2.30.

El Hamiltoniano del sistema es:

$$\mathbf{H} = \mathbf{p}^2 + Z^2 \left( \frac{6}{d} + \frac{12}{\sqrt{\frac{d^2}{3} + h^2}} + \frac{1}{h} \right) - 2Z \sum_{i=1}^5 \frac{1}{r_i}, \quad (2.38)$$

donde  $\mathbf{p}$  es el momento del electrón,  $d$  es la distancia entre las cargas  $Z$  que están en los vértices del triángulo equilátero,  $h$  es la distancia desde el centro

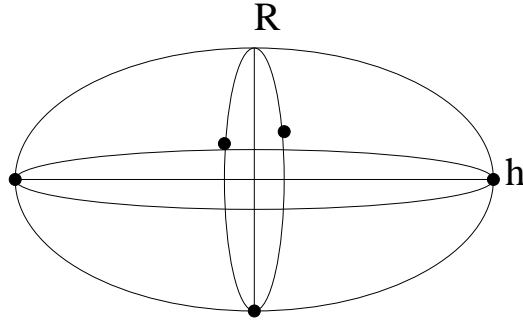


Figura 2.30: Las cargas están situadas sobre la superficie del elipsoide prolata con semi ejes  $R$  y  $h$ . La forma de la elipsoide cambia con la carga.

del triángulo a las cargas fuera del plano, y  $r_i$  son las distancias del electrón a la  $i$ -ésima carga  $Z$ ,  $i = 1, 2, 3, 4, 5$ .

### 2.5.2. Funciones de Prueba

El método variacional se usa para obtener los resultados numéricos. La función de prueba se toma como un producto simetrizado de cinco orbitales  $1s$  de Coulomb (funciones de Slater).

$$\psi^{(1)} = \hat{S}e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4 - \alpha_5 r_5} . \quad (2.39)$$

Donde  $\hat{S}$  es el operador de simetrización sobre los centros cargados. En total son cinco parámetros variacionales. La función total es la suma de 120 términos, dados por la permutación de los cinco centros cargados.

### 2.5.3. Puntos Críticos de $(5Z, e)$

Los resultados obtenidos por del método variacional para obtener la curva de la energía total como función de la carga se presentan en la Tabla 2.7.

Debe existir una carga crítica la cual separe el dominio de existencia del de no existencia del estado ligado. Una de esas cargas críticas se encuentra en  $Z = 0$ . Otra de esas cargas se encuentra en una carga  $Z = Z_{cr}$ . Los cálculos muestran que  $Z_{cr} = 0.350$  (ver Fig. 2.31).

El comportamiento de la energía como función de la carga cerca de la

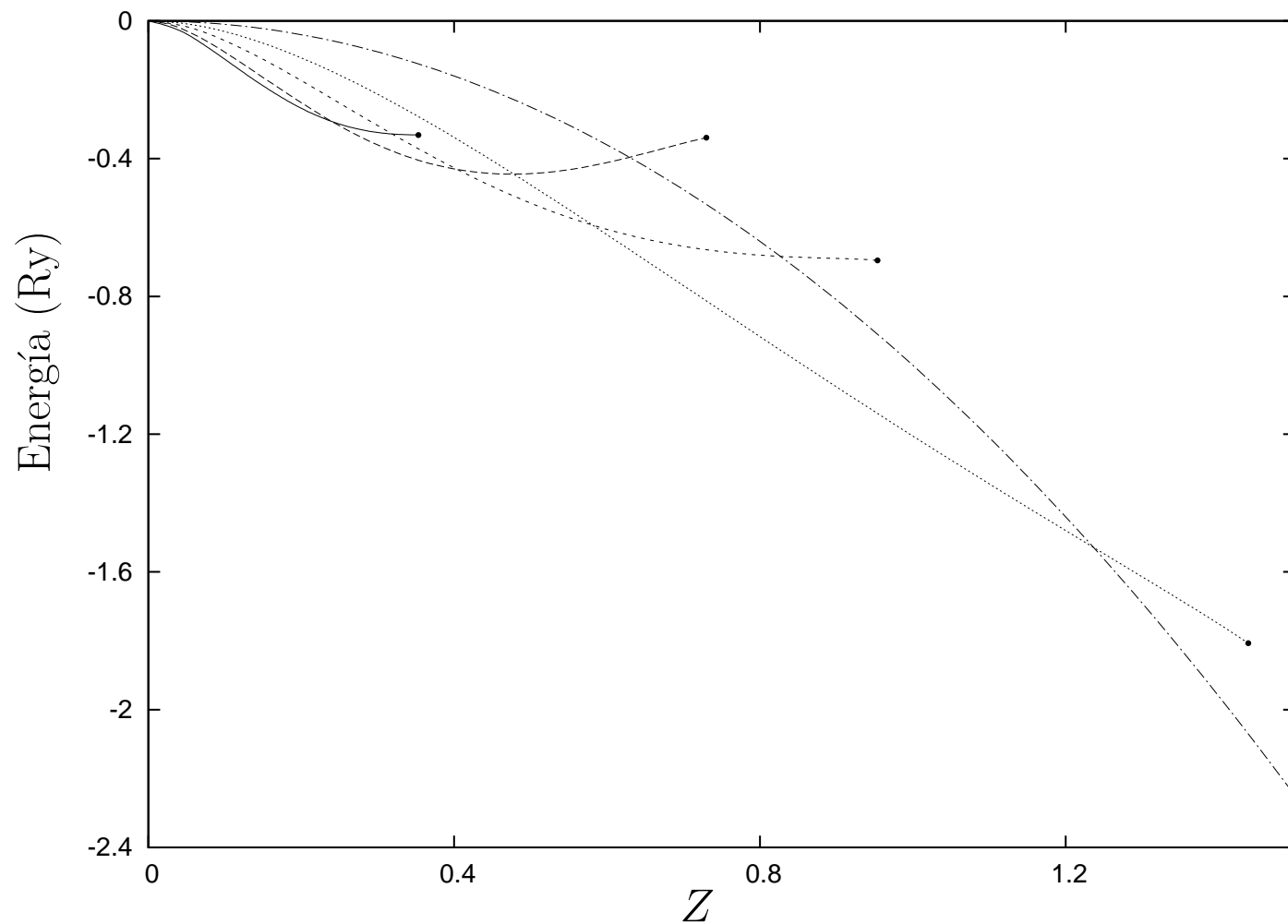


Figura 2.31: Energía total  $E_T$  como función de la carga  $Z$  para el sistema  $(5Z, e)$  (línea continua). La marca (•) representa la carga crítica. Además, se muestran las curvas de energía para los sistemas  $(4Z, e)$  (línea rayada larga),  $(3Z, e)$  (rayada),  $(2Z, e)$  (punteada),  $(Z, e)$  (puntos y rayas).

$Z$	Energía
0.10	-0.1113723
0.15	-0.1884371
0.20	-0.2536680
0.25	-0.2995366
0.30	-0.3265247
0.35	-0.3339403

Tabla 2.7: Energía total  $E_T$  como función de la carga  $Z$  calculada numéricamente usando la función de prueba (2.39) para el sistema  $(5Z, e)$ .

carga crítica  $Z = Z_{cr}$  está dada por la expansión de Puiseux:

$$E(Z) = -0.3339 + 0.1636(Z_{cr} - Z) - 2.1606(Z_{cr} - Z)^{3/2} + 15.1739(Z_{cr} - Z)^2 - 39.5356(Z_{cr} - Z)^{5/2} \quad (2.40)$$

El resultado del ajuste está basado en los datos en el dominio  $Z \in [0.3, 0.345]$  (10 puntos). Este comportamiento indica que el punto crítico puede ser un punto rama de segundo orden. La comparación entre el ajuste (2.40) cerca del punto crítico  $Z = Z_{cr}$  y los datos se muestra en la Tabla 2.8

$Z$	$E_T$	Ajuste
0.30	-0.3265247	-0.326525
0.31	-0.3291843	-0.329184
0.32	-0.3311328	-0.331133
0.33	-0.3324624	-0.332462
0.34	-0.3332823	-0.333282
0.35	-0.3339403	-0.333940

Tabla 2.8: Energía total  $E_T$  del sistema  $(5Z, e)$  comparada con los resultados del ajuste (2.40) para cargas  $Z \sim Z_{cr}$

Para la segunda carga crítica el comportamiento de la energía como función de la carga cerca de  $Z_{cr} = 0$  ( $Z \in [0, 0.15]$  con 15 puntos) está dada por la expansión de Taylor:

$$E(Z) = -19.9541Z^2 + 109.699Z^3 - 207.039Z^4 + \dots \quad (2.41)$$

La comparación entre el ajuste de la energía (2.41) cerca de la carga crítica  $Z_{cr} = 0$  y los datos se muestra en la Tabla 2.9.



$Z$	$E_T$	Ajuste
0.10	-0.1113723	-0.111545
0.11	-0.1271357	-0.127211
0.12	-0.1428512	-0.142783
0.13	-0.1583834	-0.158202
0.14	-0.1736134	-0.173462
0.15	-0.1884371	-0.188607

Tabla 2.9: Energía total de  $(5Z, e)$  comparada con el resultado del ajuste (2.41) para cargas  $Z \sim 0$

Para cargas  $Z \in (0.319, 0.350)$  el sistema es metaestable con dos canales de decaimiento

$$\begin{aligned} (5Z, e) &\rightarrow (3Z, e) + Z + Z, \\ (5Z, e) &\rightarrow (4Z, e) + Z. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Para  $Z \in (0.24, 0.319)$  el sistema es metaestable con un canal de decaimiento

$$(5Z, e) \rightarrow (4Z, e) + Z$$

Y finalmente para  $Z < 0.240$  el sistema es estable.

Los parámetros  $\alpha$  de la función de prueba (2.39) se presentan en la Tabla 2.10; sólo se presentan los valores para dos puntos, debido a que numéricamente resulta complicado hacer cálculos del sistema y la fluctuaciones parecen ser grandes a pesar de que están dentro de la precisión de los cálculos.

Las curvas de los parámetros  $d$  y  $h$  como función de la carga  $Z$  se muestran en la Fig. 2.32. El valor mínimo del lado del triángulo equilátero es  $d = 2.676$  con  $h = 4.281$  y se obtiene para la carga crítica  $Z = Z_{cr} = 0.350$ . Además, en la Fig. 2.33 se muestra la razón  $h/R$  como función de  $Z$ ; es una función suave creciente y que termina para el valor  $Z_{cr} = 0.350$ .

Finalmente, en la Fig. 2.34 se muestra la densidad de probabilidad  $\rho = \rho(r)^h$  como función de la carga. Se utilizan coordenadas esféricas considerando que el origen se encuentra en el centro del elipsoide. Se puede ver que la densidad de probabilidad va aumentando y se concentra sobre valores correspondientes al de  $d$  (lado del triángulo equilátero) conforme la carga va aumentando.

---

<sup>h</sup>La densidad de probabilidad en este caso se consideró en coordenadas esféricas, de esta forma  $\rho(r) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \text{Sin}\theta \Psi^2 d\theta d\phi$ .

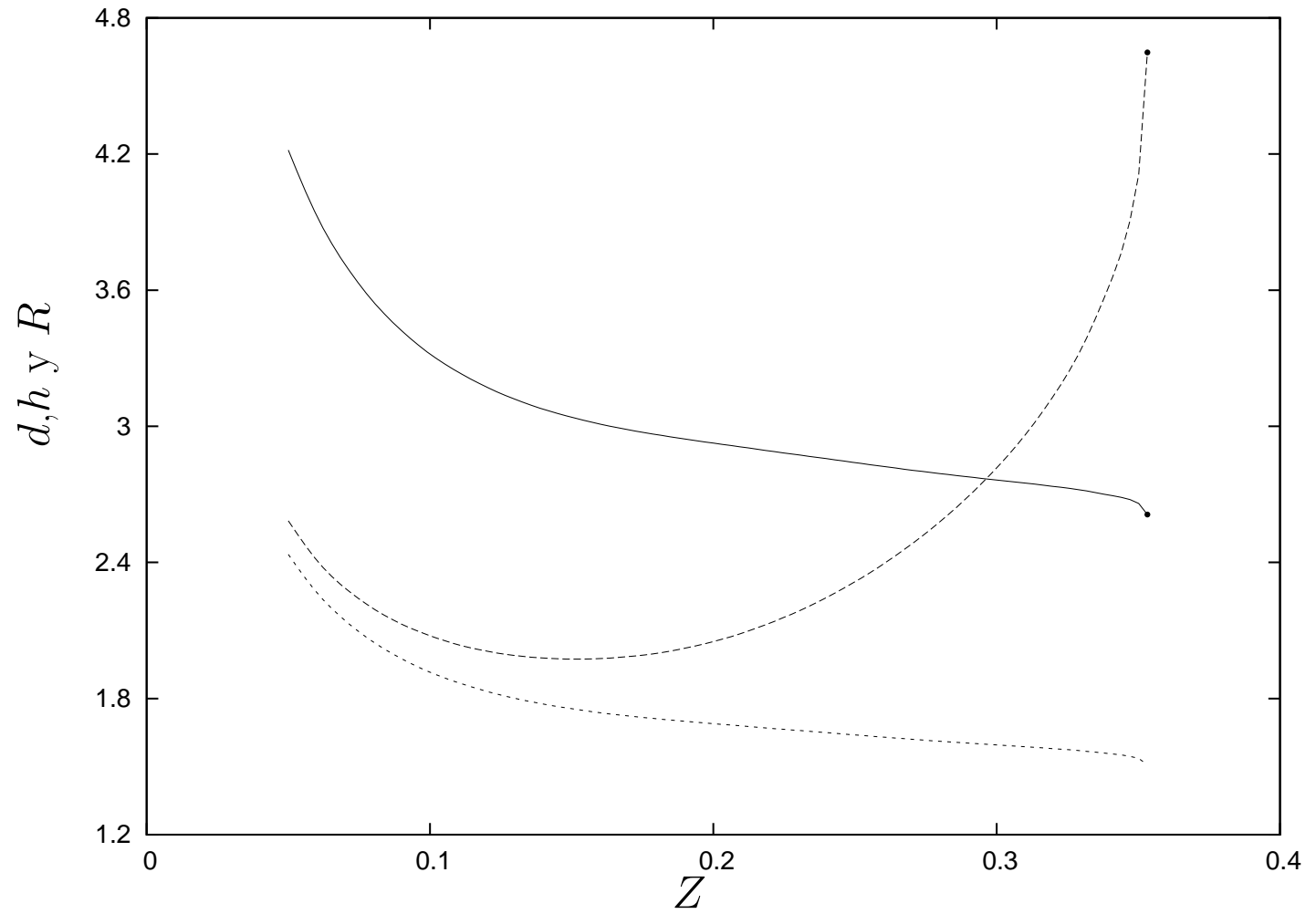


Figura 2.32: Lado  $d$  del triángulo equilátero (línea continua), distancia  $h$  de las cargas antipolares (rayada larga) y el radio  $R$  de las cargas que se encuentran en el círculo que las circunscribe para las cargas fijas en los vértices del triángulo equilátero (rayada), todas como función de la carga  $Z$ .

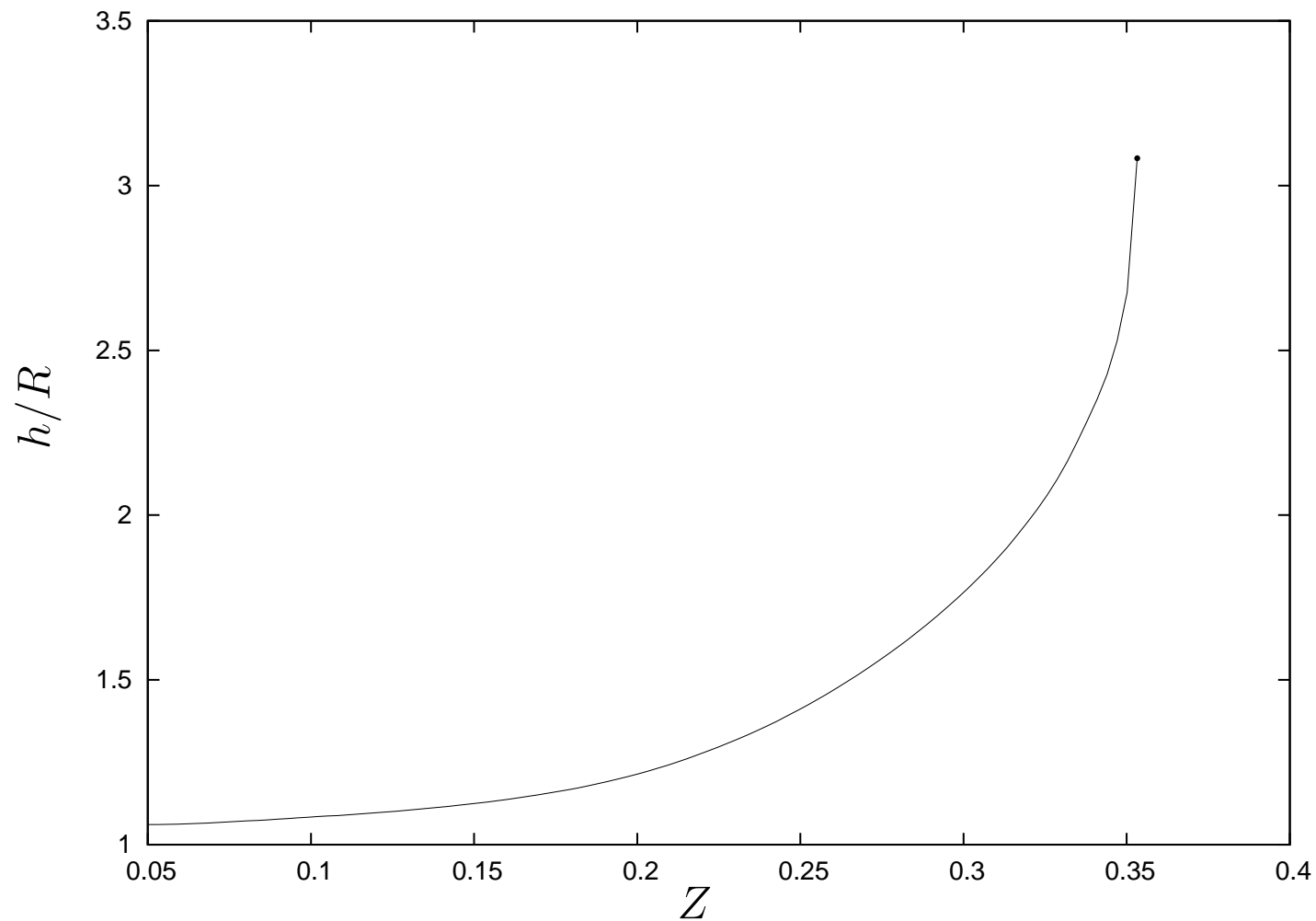


Figura 2.33: Razón  $h/R$  como función de la carga  $Z$ , el punto final corresponde a  $Z_{cr} = 0.350$  (marcado). Para cargas mayores que la carga crítica el valor de  $h$ , la distancia entre los centros cargados sobre la perpendicular al triángulo tiene a infinito.

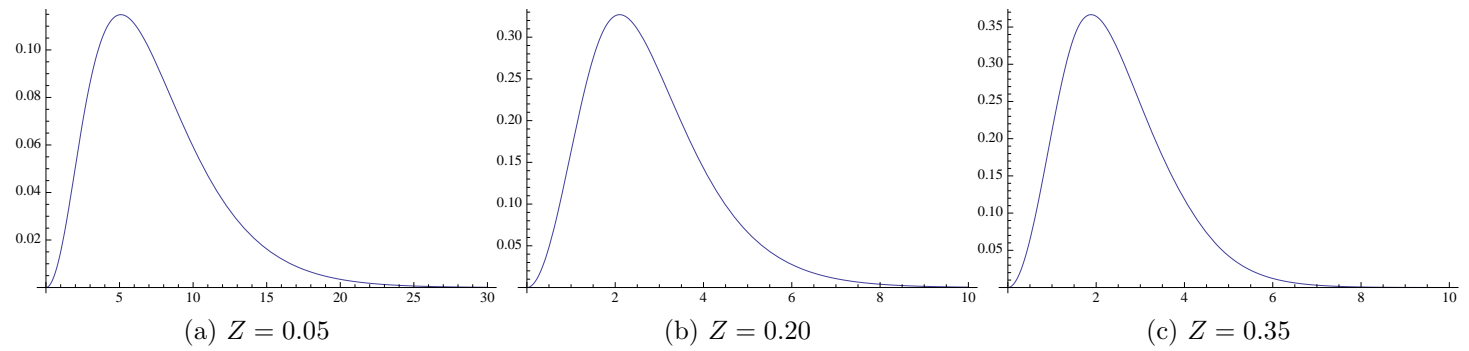


Figura 2.34: Evolución de la densidad de probabilidad como función de  $r$  (se usaron coordenadas esféricas y se promedió con respecto a los ángulos)  $\rho(r)$  como función de la carga  $Z$  para el sistema  $(5Z, e)$ .

Parámetros	Carga	
	$Z = 0.15$	$Z = 0.35$
$d$	3.0596976	2.6848439
$h$	1.9679065	4.2333070
$\alpha_1$	0.0212980	0.0992086
$\alpha_2$	0.0311810	0.0992199
$\alpha_3$	0.0348682	0.0995305
$\alpha_4$	0.0843594	0.0983361
$\alpha_5$	0.3640808	0.5076700

Tabla 2.10: Valores de los parámetros variacionales para las cargas  $Z = 0.15$  y  $Z = 0.35$ .

# Capítulo 3

## Cargas Críticas de Sistemas Moleculares de dos Electrones

Consideremos sistemas formados por  $n$  centros cargados y dos electrones en la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero. Los sistemas de dos electrones han sido estudiados más ampliamente que los sistemas de un sólo electrón. Sistemas atómicos como el ion  $H^-$  y sistemas moleculares como  $H_2$  y  $H_3^+$ , considerando protones ( $Z = 1$ ). Es de interés estudiar los sistemas moleculares quitando la restricción de que la carga de los centros sea entera.

El considerar sistemas de dos electrones es más complicado que los casos de un electrón. Para el estudio de sistemas moleculares con dos electrones se considerará los sistemas más sencillos, cuando  $n = 2, 3$ .

### 3.1. Sistema $(2Z, e, e)$

#### 3.1.1. Consideraciones Generales

Consideremos el sistema formado por dos cargas  $Z$  y dos electrones en configuración lineal, ver Fig. 3.1.

El Hamiltoniano del sistema es:

$$\mathbf{H} = \mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 - 2Z \left( \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} \right) + \frac{2Z^2}{R} + \frac{2}{r_{12}}, \quad (3.1)$$

donde  $\mathbf{p}_i$  es el momento del  $i$ -ésimo electrón,  $i = 1, 2$ ,  $R$  es la distancia entre las cargas  $Z$ ,  $r_{ij}$  es la distancia entre el  $i$ -ésimo electrón y la  $j$ -ésima carga,  $j = a, b, c$ , y  $r_{12}$  es la distancia entre los electrones.

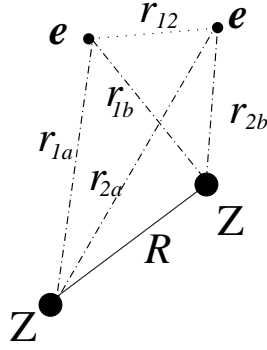


Figura 3.1: Sistema  $(2Z, e, e)$ . Los puntos  $e$  representan la posición de los electrones.

### 3.1.2. Funciones de Prueba

Para éste caso la función de prueba usada tiene la forma de un producto simetrizado de cuatro orbitales  $1s$  de Coulomb (funciones de Slater):

$$\begin{aligned}
 \psi^{(1)} &= e^{-\alpha_1 r_{1a} - \alpha_2 r_{1b} - \alpha_3 r_{2a} - \alpha_4 r_{2b} + \gamma r_{12}} \\
 &+ e^{-\alpha_3 r_{1a} - \alpha_4 r_{1b} - \alpha_1 r_{2a} - \alpha_2 r_{2b} + \gamma r_{12}} \\
 &+ e^{-\alpha_2 r_{1a} - \alpha_1 r_{1b} - \alpha_4 r_{2a} - \alpha_3 r_{2b} + \gamma r_{12}} \\
 &+ e^{-\alpha_4 r_{1a} - \alpha_3 r_{1b} - \alpha_2 r_{2a} - \alpha_1 r_{2b} + \gamma r_{12}}
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Ésta función de prueba es la más general que se puede construir. En total son cinco parámetros variacionales, cuatro parámetros  $\alpha$  y un parámetro  $\gamma$  correspondiente a la interacción entre los electrones.

### 3.1.3. Puntos Críticos de $(2Z, e, e)$

Existe una carga crítica para la cual el sistema comienza a tener un estado ligado,  $Z_{cr}$ . Los cálculos muestran que el sistema existe para cargas  $0 < Z < Z_{cr}$ , ver Tabla 3.1. El sistema tiene dos cargas críticas, la primera es  $Z = 0$  y la segunda se encuentra en  $Z_{cr} = 2.250$ . En la Fig. 3.2 se muestra la curva de energía total como función de la carga.

$Z$	$E_T$
0.00	0.0
0.30	-0.14644
0.40	-0.30913
0.50	-0.51768
0.60	-0.80008
0.70	-1.13135
0.80	-1.50299
0.90	-1.90785
1.00	-2.34134
1.10	-2.79470
1.20	-3.26726
1.30	-3.75369
1.40	-4.25134
1.50	-4.75698
1.60	-5.26860
1.80	-6.30334
1.90	-6.82475
2.00	-7.34768
2.10	-7.87639
2.20	-8.41058
2.24	-8.62802

Tabla 3.1: Energía total  $E_T$  como función de la carga  $Z$ , para el sistema  $(2Z, e, e)$ , calculada numéricamente utilizando la función de prueba (3.2). El mejor resultado obtenido para la energía total cuando  $Z = 1$  (ver [48]) es  $E_T = -2.348951$ .



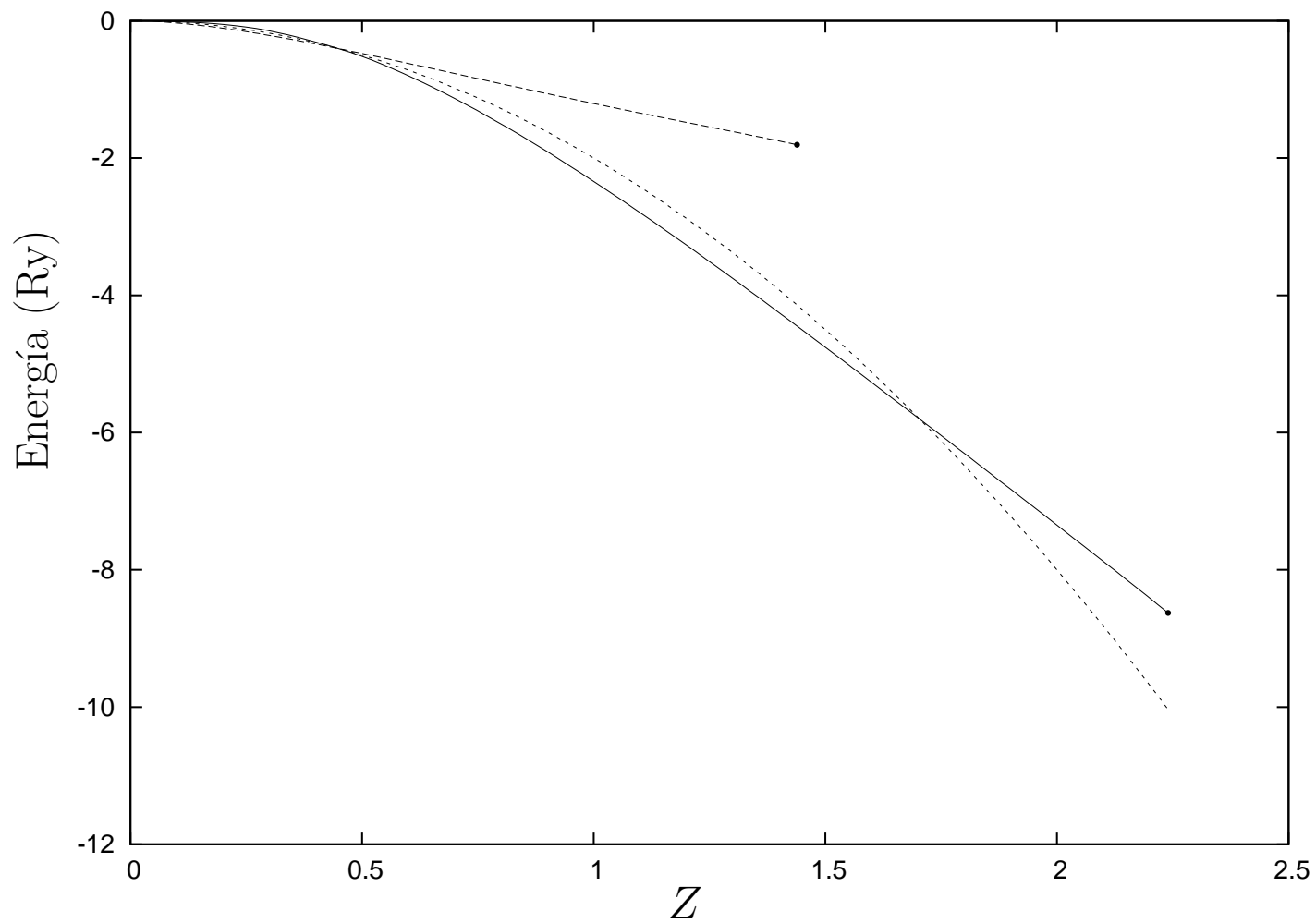


Figura 3.2: Energía total  $E_T$  como función de la carga  $Z$  para los sistema  $2(Z, e)$  (línea punteada),  $(2Z, e)$  (línea punteada larga) y  $(2Z, e, e)$  (línea continua). Las cargas críticas se presentan por las marcas (●).

El comportamiento de la energía total como función de la carga cerca de la carga crítica  $Z_{cr}$  está dado por la expansión de Puiseux:

$$E(Z) = -8.6835 + 5.5238(Z_{cr} - Z) - 0.2982(Z_{cr} - Z)^{3/2} - 0.3166(Z_{cr} - Z)^2 + 0.3577(Z_{cr} - Z)^{5/2} \quad (3.3)$$

El resultado del ajuste está basado en los datos para cargas en el dominio  $Z \in [1.80, 2.22]$  (12 puntos). Éste comportamiento indica que la carga crítica puede ser un punto rama de segundo orden.

El comportamiento de la energía para cargas cercanas a  $Z = 0$  ( $Z \in [0, 0.60]$  con 5 puntos) está dado por la expansión de Taylor:

$$E(Z) = -0.6533Z^2 - 4.1162Z^3 + 2.5076Z^4 + \dots \quad (3.4)$$

La comparación entre los ajustes y la energía total se presenta en la Tabla 3.2

$Z$	$E_T$	Ajuste
0.30	-0.1464	-0.1496
0.40	-0.3091	-0.3037
0.50	-0.5177	-0.5211
0.60	-0.8001	-0.7993
<hr/>		
1.80	-6.30334	-6.30331
1.90	-6.82475	-6.82475
2.00	-7.34768	-7.34841
2.10	-7.87639	-7.87623
2.20	-8.41058	-8.41121
2.22	-8.52070	-8.51953

Tabla 3.2: Comparación entre los ajustes de la energía, cerca de los puntos críticos, y la energía total  $E_T$  para el sistema  $(2Z, e, e)$ . El ajuste (3.4), para  $Z \leq 0.60$ , y el ajuste (3.3), para  $Z \geq 1.80$ .

La estabilidad global del sistema, los dominios de metaestabilidad y estabilidad, se interpretan como los cruces de las curvas de energía total como función de la carga  $Z$  en la Fig. 3.2.

Para cargas  $Z \in (1.7026, 2.2500)$  el sistema es metaestable con un canal de decaimiento

$$(2Z, e, e) \rightarrow 2(Z, e). \quad (3.5)$$

Para cargas  $Z \in (0.4501, 1.7026)$  el sistema es estable. Para cargas  $Z < 0.4501$  el sistema prefiere estar en una configuración diferente. Éstas configuraciones pueden ser  $(2Z, e)$  ó  $2(Z, e)$ . No es posible saber en cual de éstas configuraciones se encontrará el sistema ya que la precisión de los cálculos no es suficiente para determinarlo, ver Fig. (3.2).

La distancia de equilibrio como función de la carga se muestra en la Fig. 3.3. La distancia de equilibrio mínima es  $R_{eq} = 1.264$  para la carga 1.596. No representa ningún punto crítico.

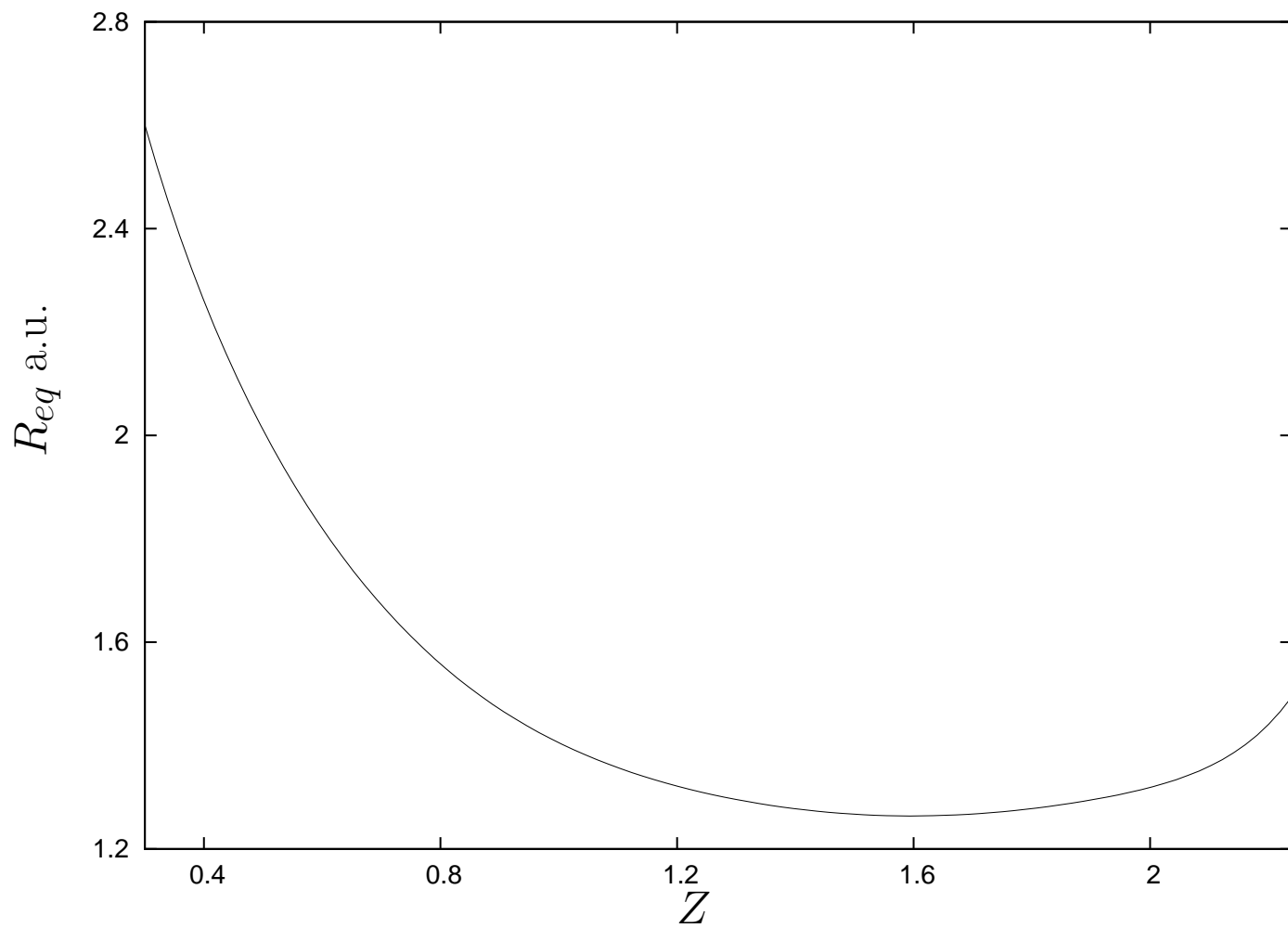


Figura 3.3: Distancia de equilibrio  $R_{eq}$  vs.  $Z$  para  $(2Z, e, e)$ . El valor de la distancia de equilibrio obtenida en este trabajo para  $Z = 1$  es  $R_{eq} = 1.4053$  a diferencia de lo obtenido en [48] donde  $R_{eq} = 1.4011$ .

## 3.2. Sistema $(3Z, e, e)$

### 3.2.1. Consideraciones Generales

Ahora consideremos un sistema formado por tres cargas  $Z$  y dos electrones. Usando la aproximación de Born-Oppenheimer, las cargas se encuentran fijas en los vértices de un triángulo equilátero. Parece ser que esta configuración es la más óptima para el sistema, geoméricamente hablando<sup>a</sup> (ver Fig. 3.4).

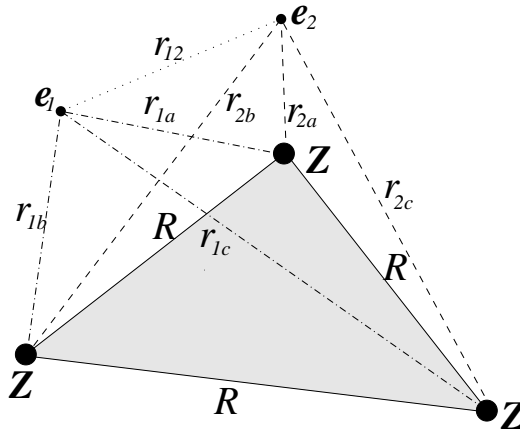


Figura 3.4: Sistema  $(3Z, e, e)$  en configuración triangular equilátera. Los puntos  $e$  representan la posición de los electrones.

El Hamiltoniano del sistema es:

$$\mathbf{H} = \mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 - 2Z \left( \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{1c}} + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{2c}} \right) + Z^2 \frac{6}{R} + \frac{2}{r_{12}}, \quad (3.6)$$

donde  $\mathbf{p}_i$  es el momento del  $i$ -ésimo electrón,  $i = 1, 2$ ,  $R$  es la distancia entre las cargas  $Z$ ,  $r_{ij}$  es la distancia entre el  $i$ -ésimo electrón y la  $j$ -ésima carga,  $j = a, b, c$ , y  $r_{12}$  es la distancia entre los electrones.

<sup>a</sup>Para el caso particular de  $Z = 1$ , tenemos el ion molecular  $H_3^+$  que tiene como configuración óptima el triángulo equilátero, ver [49]

### 3.2.2. Funciones de Prueba

Para este caso la función de prueba usada tiene la forma de un producto simetrizado de seis orbitales  $1s$  de Coulomb (funciones de Slater):

$$\begin{aligned}
\psi^{(1)} = & e^{-\alpha_1 r_{1a} - \alpha_2 r_{1b} - \alpha_3 r_{1c} - \alpha_4 r_{2a} - \alpha_5 r_{2b} - \alpha_6 r_{2c} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{1c} - \alpha_2 r_{1a} - \alpha_3 r_{1b} - \alpha_4 r_{2c} - \alpha_5 r_{2a} - \alpha_6 r_{2b} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{1b} - \alpha_2 r_{1c} - \alpha_3 r_{1a} - \alpha_4 r_{2b} - \alpha_5 r_{2c} - \alpha_6 r_{2a} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{1a} - \alpha_2 r_{1c} - \alpha_3 r_{1b} - \alpha_4 r_{2a} - \alpha_5 r_{2c} - \alpha_6 r_{2b} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{1c} - \alpha_2 r_{1b} - \alpha_3 r_{1a} - \alpha_4 r_{2c} - \alpha_5 r_{2b} - \alpha_6 r_{2a} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{1b} - \alpha_2 r_{1a} - \alpha_3 r_{1c} - \alpha_4 r_{2b} - \alpha_5 r_{2a} - \alpha_6 r_{2c} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{2a} - \alpha_2 r_{2b} - \alpha_3 r_{2c} - \alpha_4 r_{1a} - \alpha_5 r_{1b} - \alpha_6 r_{1c} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{2c} - \alpha_2 r_{2a} - \alpha_3 r_{2b} - \alpha_4 r_{1c} - \alpha_5 r_{1a} - \alpha_6 r_{1b} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{2b} - \alpha_2 r_{2c} - \alpha_3 r_{2a} - \alpha_4 r_{1b} - \alpha_5 r_{1c} - \alpha_6 r_{1a} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{2a} - \alpha_2 r_{2c} - \alpha_3 r_{2b} - \alpha_4 r_{1a} - \alpha_5 r_{1c} - \alpha_6 r_{1b} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{2c} - \alpha_2 r_{2b} - \alpha_3 r_{2a} - \alpha_4 r_{1c} - \alpha_5 r_{1b} - \alpha_6 r_{1a} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{2b} - \alpha_2 r_{2a} - \alpha_3 r_{2c} - \alpha_4 r_{1b} - \alpha_5 r_{1a} - \alpha_6 r_{1c} + \gamma r_{12}}
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Esta función es la más general. En total son siete parámetros variacionales, seis parámetros  $\alpha$  y un parámetro  $\gamma$  correspondiente a la interacción entre los electrones.

### 3.2.3. Puntos Críticos de $(3Z, e, e)$

El sistema existe para cargas  $0 < Z < Z_{cr}$ , ver Tabla 3.3. Los cálculos muestran que  $Z_{cr} = 1.441$ . Las dos cargas críticas son  $Z = 0$  y  $Z_{cr}$ .

En la Fig. 3.5 se muestra la curva de energía total como función de la carga.

$Z$	Energía
0.300	-0.30512
0.400	-0.58202
0.500	-0.92159
0.600	-1.28701
0.700	-1.66000
0.800	-2.02282
0.900	-2.36565
1.000	-2.68028
1.100	-2.96261
1.200	-3.20975
1.250	-3.31972
1.300	-3.42510
1.350	-3.51847
1.400	-3.60996
1.410	-3.62694
1.420	-3.64359

Tabla 3.3: Energía total  $E_T$  como función de la carga  $Z$  calculada numéricamente para el sistema  $(3Z, e, e)$  usando la función de prueba (3.7). Para el caso particular de  $Z = 1$ , el mejor resultado de la energía total que se ha obtenido es  $E_T = -2.68787125$  por Cencek *et al* [53].

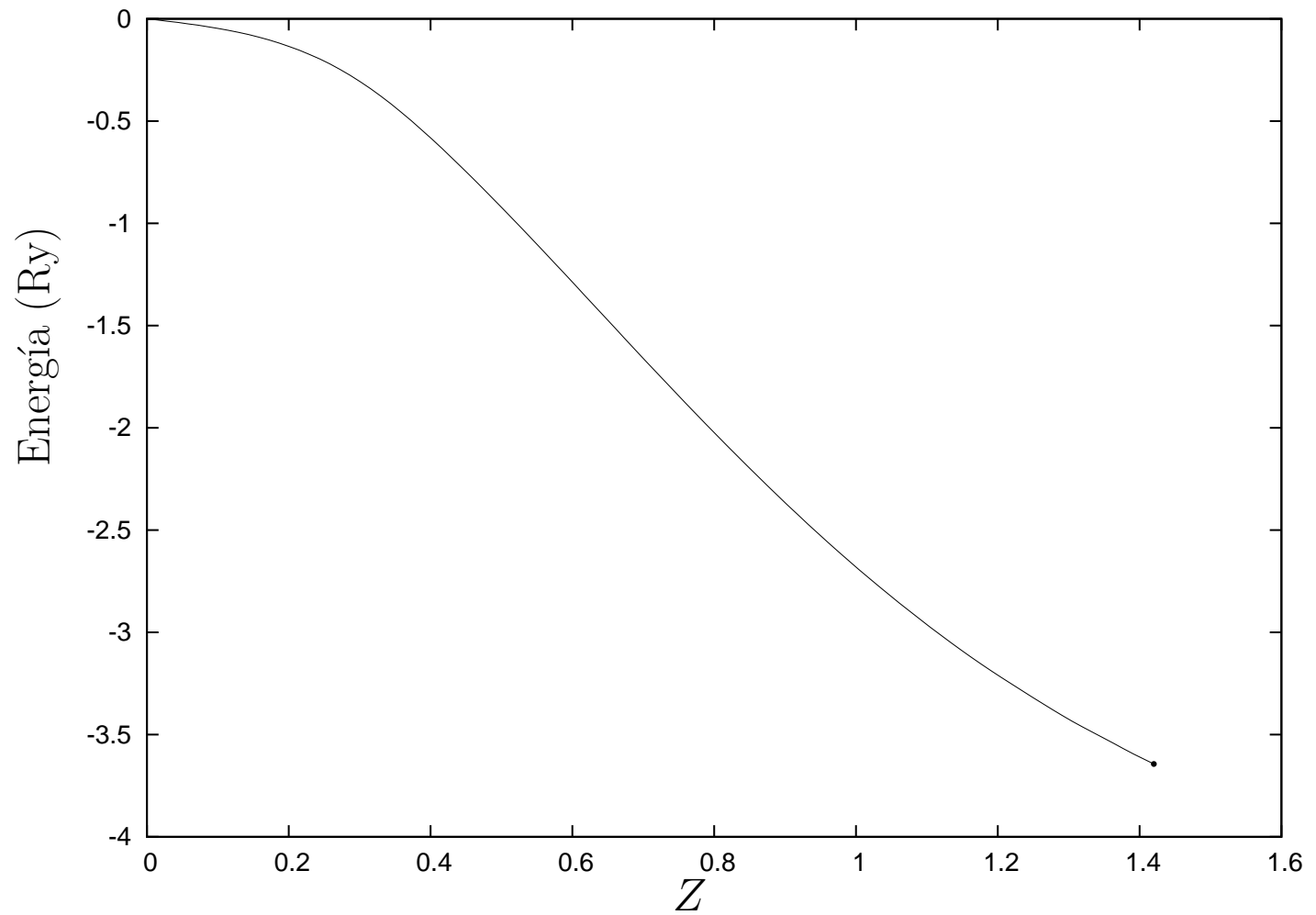


Figura 3.5: Energía total  $E_T$  vs.  $Z$  para el sistema  $(3Z, e, e)$ . El la marca ( $\bullet$ ) representa el valor de la energía total  $E_T$  para la carga crítica  $Z = 1.441$



El comportamiento de la energía total como función de la carga cerca de la carga crítica  $Z_{cr}$  está dado por la expansión de Puiseux:

$$E(Z) = -3.6798 + 1.7613(Z_{cr} - Z) - 0.5009(Z_{cr} - Z)^{3/2} \quad (3.8) \\ + 1.5164(Z_{cr} - Z)^2 + 0.6143(Z_{cr} - Z)^{5/2} + \dots$$

El resultado del ajuste está basado en datos dentro del dominio  $Z \in [1.20, 1.42]$  (7 puntos). Este comportamiento indica que el punto crítico puede ser un punto rama de segundo orden.

Para el punto crítico en  $Z = 0$  el comportamiento de la energía total  $E_T$  como función de la carga cerca de ese punto ( $Z \in [0, 0.60]$  con 5 puntos) está dado por la expansión de Taylor:

$$E(Z) = -1.6581Z^2 - 8.4044Z^3 + 8.6836Z^4 + \dots \quad (3.9)$$

La comparación entre los ajustes y la energía total se presenta en la Tabla 3.4.

$Z$	$E_T$	Ajuste
0.300	-0.3051	-0.3058
0.400	-0.5820	-0.5809
0.500	-0.9216	-0.9224
0.600	-1.2870	-1.2868
<hr/>		
1.200	-3.2097	-3.2095
1.250	-3.3197	-3.3206
1.300	-3.4251	-3.4237
1.350	-3.5185	-3.5196
1.400	-3.6100	-3.6094
1.410	-3.6269	-3.6268
1.420	-3.6436	-3.6440

Tabla 3.4: Comparación entre los ajustes de la energía, cerca de los puntos críticos, y la energía total  $E_T$  para  $(3Z, e, e)$ . El ajuste (3.9), para  $Z \leq 0.60$ , y el ajuste (3.8), para  $Z \geq 1.20$ .

De nuevo la estabilidad global del sistema se puede interpretar como los puntos de cruce entre las curvas de energía para diferentes sistemas (ver Fig. 3.6).

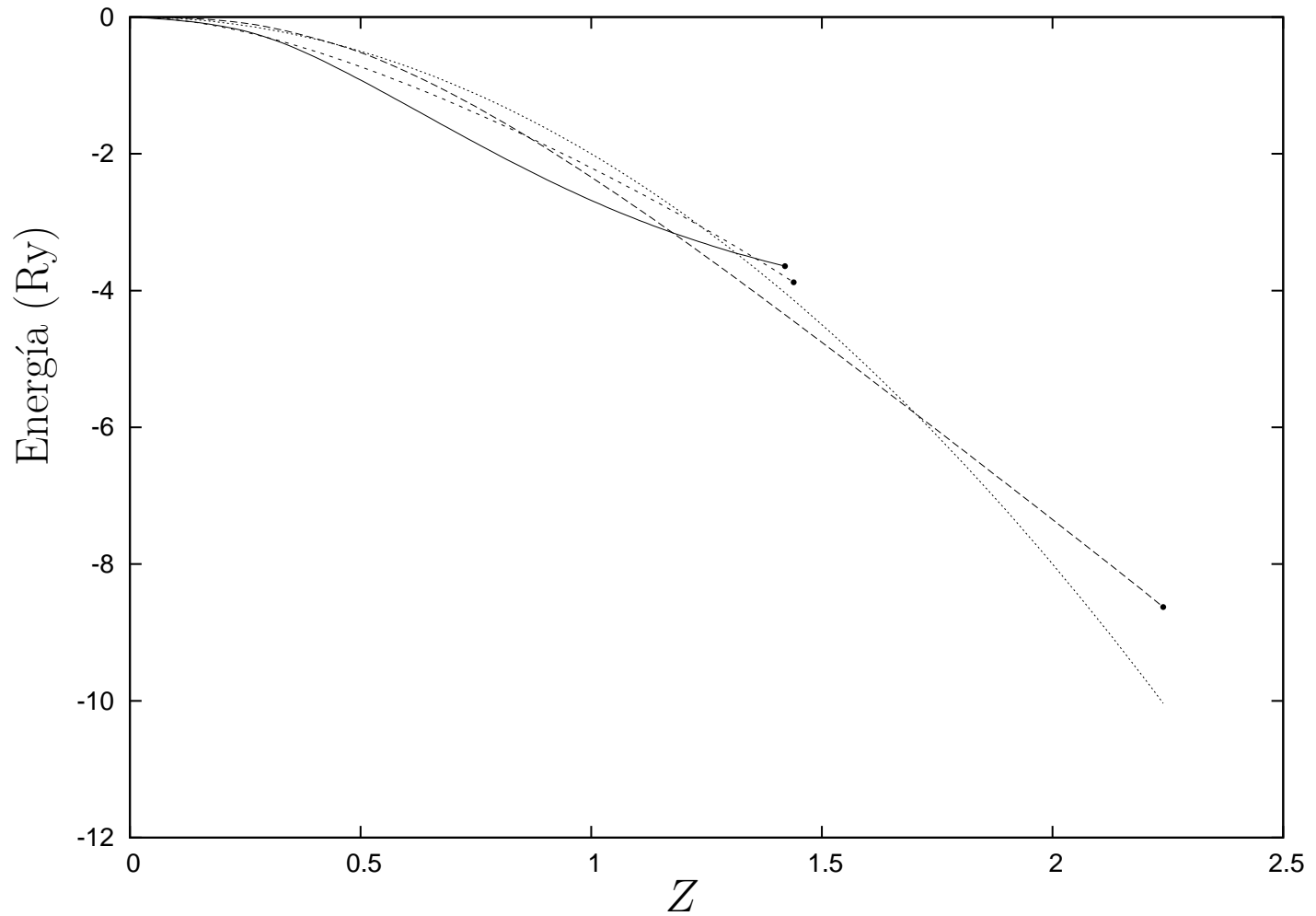


Figura 3.6: Energía total  $E_T$  vs.  $Z$  para el sistema  $2(Z, e)$  (línea punteada), el sistema  $(2Z, e, e)$  (línea rayada larga), el sistema  $(2Z, e) + (Z, e)$  (línea rayada corta) y para el sistema  $(3Z, e, e)$  (línea sólida). Las marcas (•) representa el valor de la energía total  $E_T$  para las cargas críticas.

Para cargas  $Z \in (1.357, 1.441)$  el sistema es metaestable con tres canales de decaimiento

$$(3Z, e, e) \rightarrow (2Z, e) + (Z, e),$$

$$(3Z, e, e) \rightarrow 2(Z, e) + Z.$$

$$(3Z, e, e) \rightarrow (2Z, e, e) + Z.$$

Para cargas  $Z \in (1.3137, 1.357)$  el sistema es metaestable con dos canales de decaimiento

$$(3Z, e, e) \rightarrow 2(Z, e) + Z,$$

$$(3Z, e, e) \rightarrow (2Z, e, e) + Z.$$

Para cargas  $Z \in (1.1767, 1.3137)$  el sistema es metaestable con un canal de decaimiento

$$(3Z, e, e) \rightarrow (2Z, e, e) + Z.$$

Para cargas  $Z \in (0.2989, 1.1767)$  el sistema es estable. Para cargas  $Z < 0.2989$  el sistema prefiere estar en una configuración diferente. Estas configuraciones pueden ser  $(3Z, e) + e$  ó  $(2Z, e) + (Z, e)$ .

# Capítulo 4

## Ion Molecular $H_3^+$

### 4.1. Consideraciones generales

El ion molecular  $H_3^+$  consiste de tres protones y dos electrones ( $3p, e, e$ ). Considerando de nuevo la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero, los protones se pueden considerar en configuración triangular equilátera, que es la configuración óptima [53] (ver Fig. 4.1).

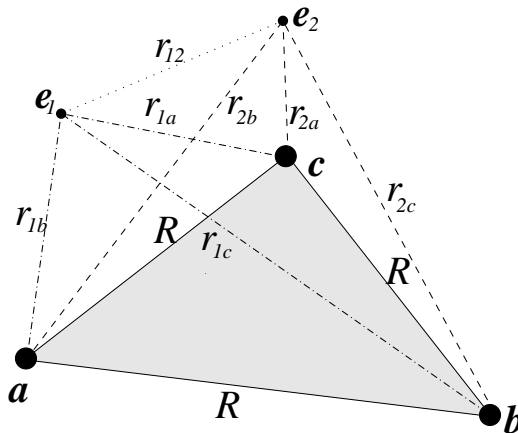


Figura 4.1: Ion molecular  $H_3^+$  en configuración triangular equilátera. Los puntos  $e$  representan la posición de los electrones.

El Hamiltoniano del sistema está dado por:

$$\mathbf{H} = \mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 - 2 \left( \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{1c}} + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{2c}} \right) + \frac{6}{R} + \frac{2}{r_{12}}, \quad (4.1)$$

donde  $\mathbf{p}_i$  es el momento del  $i$ -ésimo electrón,  $i = 1, 2$ ,  $R$  es la distancia entre las cargas  $Z$ ,  $r_{ij}$  es la distancia entre el  $i$ -ésimo electrón y la  $j$ -ésima carga,  $j = a, b, c$ , y  $r_{12}$  es la distancia entre los electrones.

#### 4.1.1. Funciones de Prueba

Para el sistema  $H_3^+$  la función de prueba usada  $\Psi_p$  es la combinación lineal de dos funciones base:

$$\Psi_p = \sum_{j=1}^2 A_j \psi^{(j)}, \quad (4.2)$$

donde  $A_j$  son parámetros lineales. En general, cada función  $\psi^{(j)}$  tiene la forma de un producto simetrizado de seis orbitales  $1s$  de Coulomb (funciones de Slater) y un término exponencial correspondiente a la interacción entre los electrones,  $e^{-\gamma r_{12}}$ , con lo que se incluye explícitamente la correlación electrónica en la función de prueba. A continuación se presentan las funciones de prueba utilizadas:

$\psi^{(1)}$ : Todas los parámetros  $\alpha$  son diferentes,

$$\begin{aligned}
\psi^{(1)} = & e^{-\alpha_1 r_{1a} - \alpha_2 r_{1b} - \alpha_3 r_{1c} - \alpha_4 r_{2a} - \alpha_5 r_{2b} - \alpha_6 r_{2c} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{1c} - \alpha_2 r_{1a} - \alpha_3 r_{1b} - \alpha_4 r_{2c} - \alpha_5 r_{2a} - \alpha_6 r_{2b} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{1b} - \alpha_2 r_{1c} - \alpha_3 r_{1a} - \alpha_4 r_{2b} - \alpha_5 r_{2c} - \alpha_6 r_{2a} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{1a} - \alpha_2 r_{1c} - \alpha_3 r_{1b} - \alpha_4 r_{2a} - \alpha_5 r_{2c} - \alpha_6 r_{2b} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{1c} - \alpha_2 r_{1b} - \alpha_3 r_{1a} - \alpha_4 r_{2c} - \alpha_5 r_{2b} - \alpha_6 r_{2a} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{1b} - \alpha_2 r_{1a} - \alpha_3 r_{1c} - \alpha_4 r_{2b} - \alpha_5 r_{2a} - \alpha_6 r_{2c} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{2a} - \alpha_2 r_{2b} - \alpha_3 r_{2c} - \alpha_4 r_{1a} - \alpha_5 r_{1b} - \alpha_6 r_{1c} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{2c} - \alpha_2 r_{2a} - \alpha_3 r_{2b} - \alpha_4 r_{1c} - \alpha_5 r_{1a} - \alpha_6 r_{1b} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{2b} - \alpha_2 r_{2c} - \alpha_3 r_{2a} - \alpha_4 r_{1b} - \alpha_5 r_{1c} - \alpha_6 r_{1a} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{2a} - \alpha_2 r_{2c} - \alpha_3 r_{2b} - \alpha_4 r_{1a} - \alpha_5 r_{1c} - \alpha_6 r_{1b} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{2c} - \alpha_2 r_{2b} - \alpha_3 r_{2a} - \alpha_4 r_{1c} - \alpha_5 r_{1b} - \alpha_6 r_{1a} + \gamma r_{12}} \\
& + e^{-\alpha_1 r_{2b} - \alpha_2 r_{2a} - \alpha_3 r_{2c} - \alpha_4 r_{1b} - \alpha_5 r_{1a} - \alpha_6 r_{1c} + \gamma r_{12}}
\end{aligned} \tag{4.3}$$

Ésta es una función general y a partir de ella se pueden generar situaciones particulares, por ejemplo si todas las  $\alpha$ 's son iguales la función  $\psi^{(1)}$  se reduce a  $\psi^{(2)}$  que a continuación se presenta.

$\psi^{(2)}$ : Todos los parámetros  $\alpha$ 's se escogen para ser iguales a  $\alpha_7$ ,

$$\psi^{(2)} = e^{-\alpha_7(r_1+r_2+r_3+r_4+r_5+r_6)+\gamma_2 r_{12}} \tag{4.4}$$

La función Heitler-London da una descripción de las distancias entre las cargas para configuraciones cerca del equilibrio (interacción coherente entre los electrones y los centros cargados).

En total son 10 parámetros variacionales, siete parámetros  $\alpha$ , dos parámetros  $\gamma$ , correspondientes a la interacción entre los electrones, y un parámetro lineal.

## 4.2. Resultados

Al considerar un sistema de tres protones y dos electrones,  $(3p, e, e)$ , la complejidad es mayor que al trabajar con sistemas de un electrón. El cálculo de la energía total del sistema resulta complicado bajo el método variacional pero tenemos una mejor interpretación física. Para éste caso se utilizó la

función de prueba (4.2). El cálculo de la energía con el método variacional se realizó utilizando la rutina de integración HIntLib [18].

Se obtuvo la energía total para el estado base del ion molecular  $H_3^+$  para la distancia de equilibrio entre los protones. La comparación con resultados previos se muestra en la Tabla 4.1. La energía del estado base, en la aproximación de Born-Oppenheimer y usando la función de prueba (4.3), es el valor más preciso (más bajo) obtenido para una función de pocos parámetros. En la Tabla 4.1 se puede ver que los resultados obtenidos son mejores que los logrados con aproximaciones a la correlación de tipo Gaussianas en  $r_{12}$  de la Ref. [60], y lineal en  $r_{12}$  de la Ref. [61], cuando se usa un número relativamente pequeño de términos y parámetros no-lineales en la aproximación de la función de onda. También la función de prueba (4.3) es más precisa que todos los cálculos tradicionales CI (Configuration Interaction) que fueron hechos antes de 1971 (ver [62]). En los cálculos CI no fue agregado un término explícito de correlación a las expansiones. Además, podemos decir que la energía variacional obtenida con la (4.3) es de una precisión comparable con los cálculos más grandes con CI de las Refs. [63, 64] (para una lista de 42 cálculos de la energía del estado base en el periodo de 1938-1992, ver Ref.[62], y para una lista de cálculos selectos *ab-initio* hasta 1995, ver Ref.[45]).

La Tabla 4.2 muestra los valores de los parámetros variacionales obtenidos tras la minimización de la función de prueba (4.3) cuando se obtiene el mínimo de la energía total. También se presentan los resultados obtenidos para la minimización de los parámetros de la función de prueba (4.2) con 7+3 y 10 parámetros; es decir, se hace una minimización de la función de prueba manteniendo los 7 parámetros de (4.3) fijos y liberando los 3 parámetros de la función (4.4), y después se hace una minimización de la función de prueba considerando los 10 parámetros libres.

Una lista de algunos valores esperados relevantes obtenidos con la función de prueba (4.3) y su comparación con los resultados de otros cálculos se da en la Tabla 4.3. Se observa que se tiene un razonable acuerdo con los valores esperados. En particular, los valores esperados  $\langle 1/r_{1A} \rangle$ ,  $\langle x^2 \rangle$ ,  $\langle z^2 \rangle$  están en mejor acuerdo con los obtenidos en el cálculo más grande CISD-R12 de la Ref.[61]. También el valor esperado  $\langle 1/r_{12} \rangle$  es cercano al valor obtenido con las funciones de onda Gaussianas correlacionados (sin restricción) de la Ref.[60] con 15 términos. Ésto demuestra que los valores esperados de este trabajo también son muy precisos, corroborando la calidad de la función de onda (4.3).

$E$ (Ry)	$R$ (a.u.)	método	referencia
-2.6794	1.66	CI-GTO, > 120 configs	[65] (1970)
-2.61258	1.65	GG, 3 terms, 5 params no-lin	[60] (1973)
-2.6545	1.65	GG, 6 terms, 7 params no-lin	
-2.66294	1.65	GG, 10 terms, 9 params no-lin	
-2.66458	1.65	GG, 15 terms, 11 params no-lin	
-2.668764	1.65	R12, 10s base	
-2.669264	1.65	R12, 30s base	
-2.68068	1.65	7 Param Func. (4.3)	presente
-2.6810	1.6405	CI -GTO, 48 configs	[63] (1971)
-2.6810	1.65	CI -STO, 100 configs	[64] (1971)
-2.68146	1.65	(7+3) Param Func. (4.2) <sup>(i)</sup>	presente
-2.68318	1.65	10 Param Func. (4.2) <sup>(ii)</sup>	presente
-2.68544	1.65041	CI-GTO, 108 terms	[67] (1985)
-2.685568	1.6504	CI-GTO, 8s3p1d/[6s3p1d] base	[68] (1978)
-2.6868	1.6504	CI-GTO, 10s4p2d base (104 terms)	[69] (1986)
-2.687644	1.65	CI-GTO, 700 terms	[70] (1990)
-2.68406	1.6504	CI con r12, 36 configs	[71] (1982)
-2.686844	1.6504	CI con r12, 192 configs	[72] (1984)
-2.6870	1.6504	CI con r12, 13s3p/[10s2p] base	[73] (1988)
-2.687656	1.65	CI con r12, 13s5p3d base	[74] (1990)
-2.68767	1.65	R12, 30s20p12d9f base	[61] (1993)
-2.68670	1.65	GG, 15 terms, 135 params no-lin	[60] (1973)
-2.68767125	1.65	GG, 600 terms	[53] (1995)
-2.68767125	1.65	ECSG, 1000 terms	[52] (2009)

Tabla 4.1: Una selección de cálculos para el estado base en la aproximación de Born-Oppenheimer en la distancia de equilibrio de  $\text{H}_3^+$ . Los cálculos récord son de la Ref. [52] (2009) y de la Ref.[53] (1995). CI denota Configuration Interaction, STO - Slater Type Orbitals, GTO - Gaussian Type Orbitals, GG - correlated Gaussians (Gaussian Geminals), R12 - los cálculos CI aumentados por el término lineal  $r_{12}$ , ECSG - Explicitly Correlated Spherical Gaussian functions. <sup>(i)</sup> Función de prueba (4.2) con los parámetros de  $\psi^{(2)}$  se mantienen fijos e iguales a los encontrados por (4.3), <sup>(ii)</sup> Función de prueba (4.2) con todos los 10 parámetros optimizados.



$E$ (Ry)	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\gamma_1$	$A$	$\alpha_7$	$\gamma_2$
-2.680 7	-0.00353	0.18548	1.4245	1.0471	0.15082	0.58912	0.21632	-	-	-
-2.681 4	"							-0.03000	0.47517	0.76398
-2.683 2	-0.00294	0.21022	1.3849	1.0199	0.17103	0.59084	0.26044	-0.51154	0.59589	0.86229

Tabla 4.2: Energía del estado base para  $H_3^+$  en  $R_{eq} = 1.65$  y los parámetros variacionales no-lineales correspondientes a la función de prueba (4.2), la función de prueba (4.2) con parámetros fijos para  $\psi^{(1)}$  y (4.2) con 10 parámetros optimizados.

Valor esperado	Función de prueba (4.3)	Otra
$\langle r_{12} \rangle$	2.0032	—
$\langle 1/r_{12} \rangle$	0.6315	0.59415 <sup>a</sup> 0.62636 <sup>c</sup>
$\langle 1/r_{1A} \rangle$	0.8548	0.85519 <sup>c</sup> 0.8553 <sup>e</sup>
$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle$	0.7711	0.75818 <sup>a</sup> 0.7595 <sup>b</sup> 0.75913 <sup>c</sup> 0.75968 <sup>d</sup> 0.7605 <sup>e</sup>
$\langle z^2 \rangle$	0.5399	0.54802 <sup>a</sup> 0.5451 <sup>b</sup> 0.54085 <sup>c</sup> 0.54179 <sup>d</sup> 0.5396 <sup>e</sup>
$\langle r^2 \rangle$	2.0822	2.06442 <sup>a</sup> 2.0640 <sup>b</sup> 2.05911 <sup>c</sup> 2.06114 <sup>d</sup>

Tabla 4.3: Valores esperados (en a.u.) para el ion molecular  $H_3^+$  y su estado base. Las coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$  y  $r$  están medidas desde el centro del triángulo. <sup>a</sup> Ref.[63] CI-43; <sup>b</sup> CI función de onda (I) en Ref.[64]; <sup>c</sup> Función de onda con Correlación Gaussiana (sin restricción) con 15 términos en Ref.[60]; <sup>d</sup> CI función de onda en Ref.[66]; <sup>e</sup> CISD-R12 función de onda con la base  $10s8p6d4f$  en Ref.[61].

# Conclusiones

En éste trabajo se consideraron sistemas moleculares Coulombianos formados por  $n$  centros cargados de carga  $Z$  (positiva) con uno y dos electrones. Además, se hicieron cálculos para los sistemas  $H_3^{++}$  y  $H_3^+$ . Se utilizó la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero, donde la masa de los centros cargados es infinita. Además, se consideró el método variacional, con funciones de prueba físicamente adecuadas. En general, se estudió la energía total  $E_T$  y la distancia entre los centros cargados como función de la carga  $Z$ . Para el caso de los iones moleculares  $H_3^{++}$  y  $H_3^+$ , en configuración triangular equilátera, se estudió la energía total como función de la distancia entre los protones y la energía total para la distancia de equilibrio, respectivamente.

En el caso del ion molecular  $H_3^{++}$  los resultados obtenidos para la energía total  $E_T$  como función de la distancia entre los protones  $R$  (ver Fig. 1.2) no muestra la aparición de un mínimo para distancias finitas. Tampoco se muestra alguna irregularidad para los valores finitos de  $R$ . En base a esto se llega a la conclusión de que el ion molecular  $H_3^{++}$  *no existe* en configuración triangular equilátera en la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero.

Para los sistemas formados por centros cargados con carga  $Z$  y uno y dos electrones  $(2Z, e)$ ,  $(3Z, e)$ ,  $(4Z, e)$ ,  $(5Z, e)$ ,  $(2Z, e, e)$  y  $(3Z, e, e)$ , las cargas críticas fueron calculadas por primera vez, ver Tabla C1. Se pueden observar que el valor de las cargas críticas disminuye conforme se aumenta el número de centros cargados, que las cargas críticas son menores que uno para los sistemas de un electrón y que son mayores de uno para sistemas de dos electrones. Bajo la condición de que las cargas  $Z$  son estáticas, la configuración de equilibrio fue determinada para cada sistema. Se encontró que la energía total y la distancia de equilibrio entre los centros cargados como función de la carga  $Z$  son funciones suaves sin ninguna indicación de cuantización

de la carga. Para todos los sistemas estudiados la configuración geométrica óptima corresponde a la más simétrica; es decir, el triángulo equilátero para  $(3Z, e)$  y  $(3Z, e, e)$ , el tetraedro para  $(4Z, e)$  y los centros sobre la superficie un elipsoide prolata (simétricamente puestos sobre el plano que divide transversalmente al elipsoide – formando un triángulo equilátero– y sobre los puntos más lejanos del triángulo – en las antípodas del eje mayor) para  $(5Z, e)$ . Todas éstas configuraciones son estables con respecto a pequeñas desviaciones de la configuración de equilibrio. Además, para todos los sistemas estudiados se encontró que el comportamiento de la energía total  $E_T$  como función de la carga está dado por una expansión de Puiseux donde se da una indicación de que los puntos críticos  $Z = Z_{cr}$ , al parecer, son puntos rama con exponente  $3/2$ . Para el caso de puntos críticos  $Z = 0$  el comportamiento cerca de ese punto está dado por una expansión de Taylor donde el término líder es de orden dos, es decir,  $\propto Z^2$ .

Para el ion molecular  $H_3^+$  tenemos como conclusión que en la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero y usando una función de prueba de pocos parámetros (10 parámetros) podemos obtener una energía muy precisa para el estado base. Ésta función de prueba se escoge siguiendo el criterio de adecuación física que incorpora la correlación electrónica en la forma  $\sim \exp(\gamma r_{12})$  donde  $\gamma$  es un parámetro variacional. El mínimo de la energía encontrado es:  $E_T = -2.6832 Ry$  para una distancia de equilibrio  $R_{eq} = 1.65$  a.u. Éste resultado de la energía es el más preciso obtenido entre las funciones de pocos parámetros. En particular es mas preciso que las energías obtenidas con los estudios que incluyen la correlación electrónica en explícita de las referencias [61] (lineal en  $r_{12}$ ) y [60] (Gaussiana en  $r_{12}$ ), cuando un número pequeño de términos y parámetros no-lineales son considerados en las expansiones CI.

Sistema		Carga crítica
1 e	$(Z, e)$	–
	$(2Z, e)$	1.4390
	$(3Z, e)$	0.9539
	$(4Z, e)$	0.7360
	$(5Z, e)$	0.3500
2 e	$(Z, e, e)$	0.9109 [75]
	$(2Z, e, e)$	2.2500
	$(3Z, e, e)$	1.4410
3 e	$(Z, e, e, e)$	2.009 [75]

Tabla C1: Cargas críticas de distintos sistemas con uno, dos y tres electrones. Todos los resultados presentados se encuentran en éste trabajo exceptuando los encontrados por N. Guevara and A. V. Turbiner [75] para sistemas atómicos.

# Apéndice A

## Una solución analítica del funcional de la energía variacional para el caso $(2Z, e)$

Para el caso particular de sistemas de tres cuerpos formados por dos centros fijos y un electrón es posible resolver de forma exacta las integrales, con respecto a las coordenadas, de las funciones de prueba que son un producto de orbitales de Slater. Esta solución esquematiza, de forma aproximada, la física del sistema.

Consideremos el sistema formado por dos centros con carga  $Z$  y un electrón; es el sistema conocido como  $(2Z, e)$ . Se usa la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero, donde se considera que los centros son infinitamente masivos.

El Hamiltoniano del sistema es:

$$\mathbf{H} = \mathbf{p}^2 + \frac{2Z^2}{R} - 2Z \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (\text{A.1})$$

donde  $\mathbf{p}$  es el momento del electrón,  $R$  es la distancia entre las cargas  $Z$  y  $r_i$  es la distancia entre el electrón y la  $i$ -ésima carga  $Z$ ,  $i = 1, 2$ .

Utilizando el método variacional se puede encontrar la energía del sistema.

$$E_{var}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots) = \frac{\int \Psi_p^* \mathbf{H} \Psi_p d\mathbf{r}}{\int \Psi_p^* \Psi_p d\mathbf{r}}. \quad (\text{A.2})$$

Proponemos una función de prueba de la forma de un producto de dos orbitales  $1s$  de Coulomb (Funciones de Slater), pero pueden ser escritos como

una suma de orbitales de Coulomb:

$$\Psi_p = e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} + e^{-\alpha r_2 - \beta r_1}. \quad (\text{A.3})$$

Aplicando el operador Hamiltoniano sobre la función de prueba obtenemos:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}\Psi_p = & -(\alpha^2 + \beta^2)\Psi_p - 2\alpha\beta \frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2}{r_1 r_2} \Psi_p + 2\left(\frac{\alpha}{r_1} + \frac{\beta}{r_2}\right)e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} \\ & + 2\left(\frac{\beta}{r_1} + \frac{\alpha}{r_2}\right)e^{-\beta r_1 - \alpha r_2} + 2\frac{Z^2}{R}\Psi_p - 2Z\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\Psi_p. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Casi cada uno de los términos del lado derecho de la igualdad tiene un significado físico. El primer término corresponde a la energía de dos sistemas de un de un centro cargado, con carga  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente, y electrón. El segundo término no tiene una explicación física, sólo es resultado de aplicar el Laplaciano a la función de prueba; es resultado de la aproximación que estamos considerando. El tercer y cuarto término corresponden a la interacción del electrón hacia cada una de las centros cargados. Los últimos dos términos están dados por el potencial. De lo anterior vemos que la función de prueba nos ofrece una idea física del sistema; a esto nos referimos cuando se habla de adecuación física.

Ahora introduzcamos la siguiente solución:

$$I(\alpha, \beta) = \int \frac{e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} d^3 r}{r_1 r_2} = \frac{4\pi}{R} \left( \frac{e^{-\beta R} - e^{-\alpha R}}{\alpha^2 - \beta^2} \right). \quad (\text{A.5})$$

A partir de la integral (A.5) se obtiene una familia de integrales

$$I(n, m; \alpha, \beta) = \int r_1^n r_2^m e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} d^3 r, \quad (\text{A.6})$$

donde  $n$  y  $m$  son enteros ( $n, m \geq -1$ ), aplicando derivadas con respecto a los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ :

$$I(n, m; \alpha, \beta) = \frac{d^{n+1}}{d\alpha^{n+1}} \frac{d^{m+1}}{d\beta^{m+1}} (-1)^{n+m} I(-1, -1; \alpha, \beta). \quad (\text{A.7})$$

Similarmente se puede mostrar que:

$$\begin{aligned} Q(\alpha, \beta) &= \int \frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} d^3 r}{r_1 r_2} \\ &= \frac{8\pi e^{-R\alpha} [\beta^2 (R\alpha - 2) - \alpha^2 (R\alpha + 2)] - e^{-R\beta} [\alpha^2 (R\beta - 2) - \beta^2 (R\beta + 2)]}{R (\alpha^2 - \beta^2)^3}. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

De la misma manera podemos encontrar una familia de integrales que se obtiene a través de derivadas con respecto de los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ .

$$\begin{aligned} Q(n, m; \alpha, \beta) &= \int \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 r_1^n r_2^m e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} d^3 r \\ &= \frac{d^{n+1}}{d\alpha^{n+1}} \frac{d^{m+1}}{d\beta^{m+1}} (-1)^{n+m} Q(\alpha, \beta). \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Utilizando las soluciones de las familias de integrales  $I(n, m; \alpha, \beta)$  y  $Q(n, m; \alpha, \beta)$  podemos encontrar la expresión analítica de la energía variacional:

$$\begin{aligned} E_{var}(\alpha, \beta, R, Z) &= -(\alpha^2 + \beta^2) \\ &+ \frac{4\pi}{\langle \Psi_p | \Psi_p \rangle} \left\{ \frac{\alpha e^{-2R\beta} - \beta e^{-2R\alpha} + (\alpha - \beta)[1 + R(\alpha + \beta)]e^{-R(\alpha + \beta)}}{\alpha^2 - \beta^2} \right\} \\ &- \frac{4\alpha\beta\pi}{3\langle \Psi_p | \Psi_p \rangle} \left\{ \frac{[3 + 3R(\alpha + \beta) - R^2(\alpha + \beta)^2]e^{-R(\alpha + \beta)}}{(\alpha + \beta)^3} \right. \\ &\quad \left. - 3 \left[ \frac{\alpha(\alpha + R\alpha^2 + R\beta^2)e^{-2R\alpha}}{R(\alpha^2 - \beta^2)^3} \right] \right\} \\ &+ \frac{2Z^2}{R} \\ &- \frac{4\pi Z}{\langle \Psi_p | \Psi_p \rangle} \left\{ \frac{[e^{-2R\beta} - e^{-2R\alpha} + 2R(\alpha - \beta)e^{-R(\alpha + \beta)}][1 + R(\alpha + \beta)]}{R(\alpha - \beta)(\alpha + \beta)^2} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

donde:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_p | \Psi_p \rangle &= \int \Psi_p^* \Psi_p d\mathbf{r} = \frac{2\alpha\pi e^{-2R\beta}}{(\alpha^2 - \beta^2)^2} + \frac{2\beta\pi e^{-2R\alpha}}{(\alpha^2 - \beta^2)^2} \\ &\quad - \frac{4\alpha\beta\pi(e^{-2R\beta} - e^{-2R\alpha})}{R(\alpha^2 - \beta^2)^3} \\ &\quad + \frac{2\pi[3 + 3R(\alpha + \beta) + R^2(\alpha + \beta)^2]e^{-R(\alpha + \beta)}}{3(\alpha + \beta)^3}. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Los tres primeros términos de (A.10) corresponden a la energía cinética. Los últimos dos términos corresponden a la energía potencial. Podemos ver la función es suave ya que es una razón de términos exponenciales multiplicados por polinomios de  $R$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ . Podemos hacer una curva de la energía cinética y potencial como función de la distancia entre las cargas  $R$ .



En las Figs. A.1, A.2 y A.3 se muestran la energía cinética, la energía potencial y la energía total, respectivamente, como función de  $R$ , la distancia entre los centros cargados para una carga  $Z = 1$  (ion molecular  $H_2^+$ ). Podemos ver que la energía cinética es positiva. La energía potencial es negativa (potencial atractivo) y es suave. La combinación de las dos energías nos da la energía total del sistema y la curva presenta un mínimo, esto da lugar a la existencia de un estado ligado. Conforme se va aumentando el valor de la carga la energía potencial es menos atractiva, debido a que la repulsión entre de los centros cargados tiene mayor contribución. Así, al crecer el valor de la carga  $Z$ , se pierde el mínimo en la curva de energía y los estados ligados desaparecen.

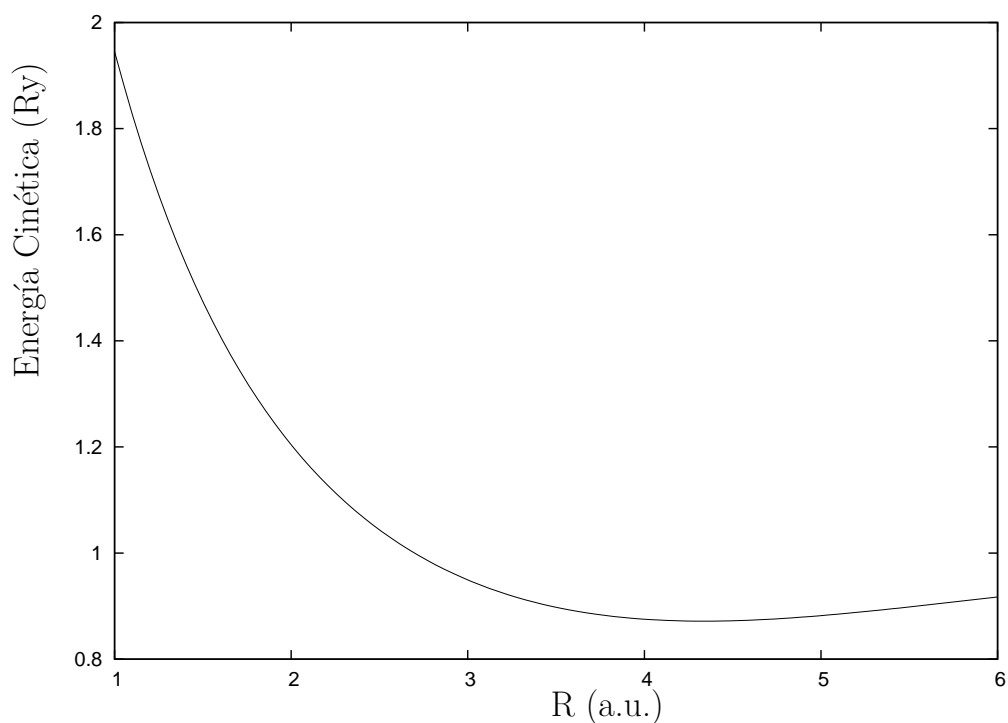


Figura A.1: Energía cinética del sistema  $(2Z, e)$  como función de  $R$ , la distancia entre las centros.

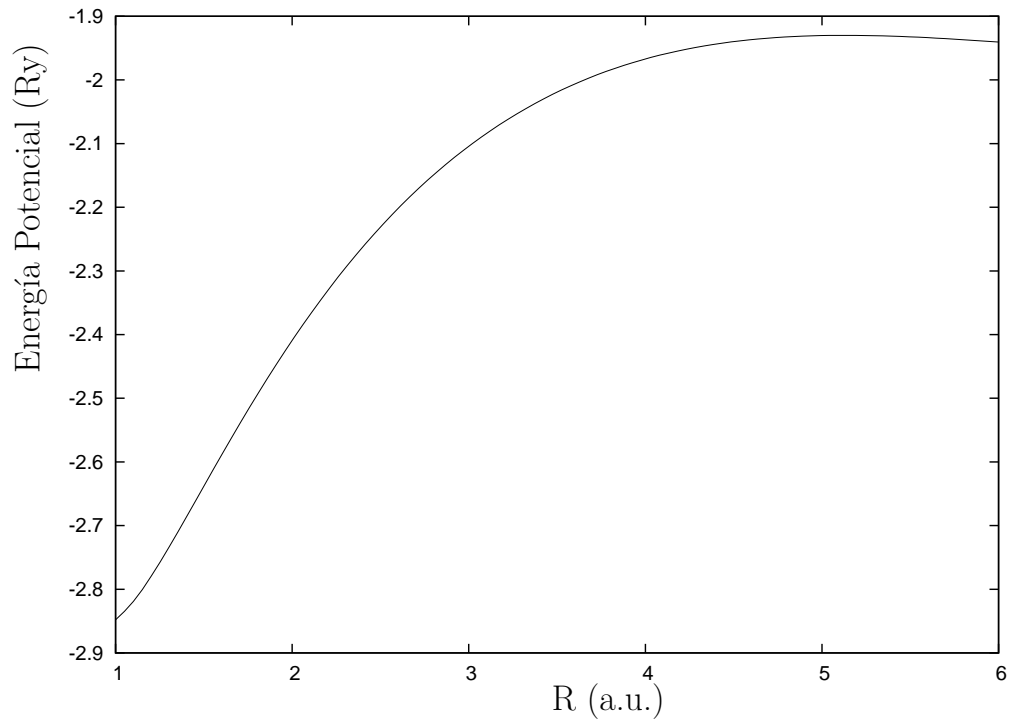


Figura A.2: Energía potencial del sistema  $(2Z, e)$  como función de  $R$ , la distancia entre los centros.

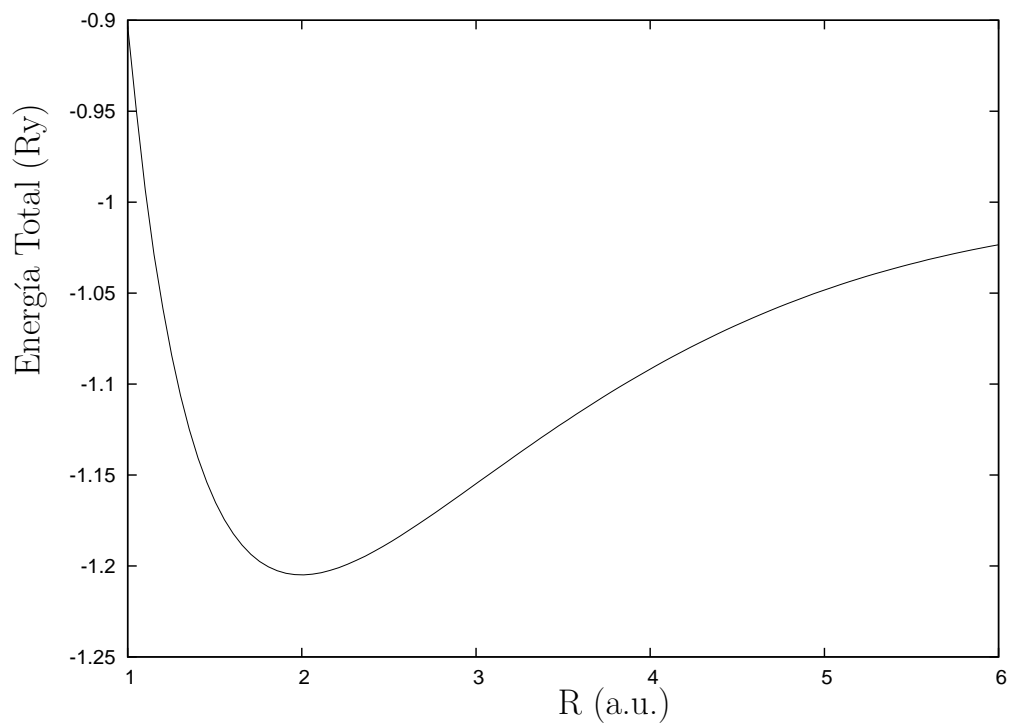


Figura A.3: Energía total del sistema  $(2Z, e)$  como función de  $R$ , la distancia entre los centros.

# Bibliografía

- [1] J.D. Baker, D.E. Freund, R.N. Hill, and J.D. Morgan III, *Phys. Rev.* **A41** 1247 (1990)
- [2] J. Zamastil, J. Cizek, L. Skala, and M. Simanek, *Convergence study of the  $1/Z$  expansion for the energy levels of two-electron atoms*, *Phys. Rev.* **A81** 032118 (2010)
- [3] T. K. Rebane, *Sov. Phys. JEPT*, **71**, 1055 (1995).
- [4] Q. Shi and S. Kais, *Mol. Phys.* **98**, 1485 (2000)
- [5] H. Medel-Cobaxin, A. Alijah and A. Turbiner, *Collect. Czech. Chem. C.*, **73**, 1271 (2008)
- [6] A. V. Turbiner and H. Medel Cobaxin, *Int. J. Quantum Chem.* **111** (publicado electrónicamente) (2011)
- [7] J. C. López Vieyra, A. V. Turbiner and H. Medel Cobaxin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 195101 (2011)
- [8] D. J. Griffiths, *Introduction to electrodynamics* 3rd ed., Prentice-Hall (1999)
- [9] E. H. Lieb, arXiv:math-ph/0401004v1 (2004)
- [10] J. Schwinger, *Phys. Rev.* **D12**, 10 (1975)
- [11] A. Herdegen, *Act. Phys. Pol.* **B14**, 12 885-892 (1983)
- [12] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics (Non-relativistic Theory)*, Butterworth-Heinemann (2003)

- 
- [13] A.V. Turbiner and J.C. López Vieyra, *Phys. Repts.* **424**, 309-396 (2006)
- [14] CERN Program Library Long Writeup D506. MINUIT. *Function Minimization and Error Analysis* Reference Manual, Version 94.1, F. James, CERN Geneva, Switzerland (1994-1998)
- [15] NAG Fortran Library Mark 19.
- [16] A.C. Genz and A.A. Malik, *J. Comput. Appl. Math.* **6** (4), 295-302 (1980).
- [17] <http://www.cplusplus.com>
- [18] <http://mint.sbg.ac.at/HIntLib/>
- [19] J. Ackermann, B. Erdmann and R. Roitzsch, *J. Chem. Phys.* **101**, 7643 (1994)
- [20] A.V. Turbiner and J.C. Lopez Vieyra, *Phys. Rev.* **A66**, 023409 (2002)
- [21] L. C. Pauling. *Introduction to Quantum Mechanics: With applications to chemistry*, Dover (1985)
- [22] W. Heitler and F. London, *Z. f. Phys.* **44**, 455 (1927).
- [23] F. Hund, *Z. f. Phys.* **51**, 759 (1928).
- [24] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **32**, 186, 761 (1928).
- [25] V. Guillemin and C. Zener, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **15**, 314, (1929)
- [26] H. Conroy, *J. Chem. Phys.* **51**, 3979 (1969).
- [27] J. A. Hernández and R. Carbó, *J. Chem. Phys.* **62**, 2637 (1975)
- [28] R. M. Schoucri and B. T. Darling, *J. Chem. Phys.* **56**, 1789 (1972)
- [29] H. Conroy, *J. Chem. Phys.* **41**, 1327 (1964)
- [30] H. Conroy, *J. Chem. Phys.* **41**, 1341 (1964)
- [31] H. Conroy, *J. Chem. Phys.* **51**, 3979 (1969)
- [32] M. E. Schwartz and L. J. Schaad, *J. Chem. Phys.* **47**, 5325 (1967)

- [33] R. L. Somorjai and C. P. Yue, *J. Chem. Phys.* **53**, 1657 (1970)
- [34] E. H. Berkowitz and H. Stocker, *J. Chem. Phys.* **55**, 4606 (1971)
- [35] R. M. Shoucri and B. T. Darling, *J. Chem. Phys.* **56**, 1789 (1972)
- [36] J. A. Hernández and R. Carbó, *J. Chem. Phys.* **62**, 2637 (1975)
- [37] J. W. Johnson and R. D. Poshusta, *Int. J. Quantum Chem.* **11**, 885 (1977)
- [38] J. Ackermann, B. Erdmann and R. Roitzsch, *J. Chem. Phys.* **101**, 7643 (1994)
- [39] W. Meyer, P. Botschwina and P. Burton, *J. Chem. Phys.* **84**, 891 (1986)
- [40] A. V. Turbiner and H. Olivares-Pilón, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 101002 (2011)
- [41] H. Jeffreys and B. Swirles, *Methods of Mathematical Physics*, Cambridge University Press (1988)
- [42] J.J. Thomson, *Philos. Mag.* **24**, 209 (1912)
- [43] E.A. Hylleraas, *Z. Phys.* **54**, 347-366 (1929)
- [44] H.M. James and A.S. Coolidge, *J. Chem. Phys.* **1**, 825-835 (1933)
- [45] W. Kutzelnigg and R. Jaquet, *Phil. Trans. R. Soc. A* **364**, 2855-2876 (2006)
- [46] V.I. Korobov, *Phys. Rev. A* **66**, 024501 (2002)
- [47] A.V. Turbiner and N.L. Guevara, *Collect. Czech. Chem. C.* **72**, 164-170 (2007)  
(physics/0606120)
- [48] W. Kolos, K. Szalewicz and H. J. Monkhorst, *J. Chem. Phys.* **84**, 3278 (1986)
- [49] T. Oka, Introductory Remarks of the Conference “*Physics, Chemistry and Astronomy of H<sub>3</sub><sup>+</sup>*”, London UK (2006), *Phil. Trans. R. Soc. A* **364**, 2847-2853 (2006)

- [50] A.V. Turbiner, N.L. Guevara and J.C. López Vieyra, *Phys.Rev.* **A75**, 053408 (2007)
- [51] J. Tennyson, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 421-476 (1995)
- [52] M. Pavanello and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **130**, 034104 (2009)
- [53] W. Cencek, J. Komasa, J. Rychlewski, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 417-420 (1995)
- [54] A.V. Turbiner, *Usp. Fiz. Nauk.* **144**, 35 (1984);  
*Sov. Phys. – Uspekhi* **27**, 668 (1984) (English Translation)
- [55] A.V. Turbiner, *Yad. Fiz.* **46**, 204 (1987);  
*Sov. Journ. of Nucl. Phys.* **46**, 125 (1987) (English Translation)
- [56] A.V. Turbiner, J.C. López Vieyra and N.L. Guevara, *Phys. Rev.* **A81** (2010) 042503
- [57] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5th Edition, Prentice-Hall, (2000)
- [58] M.L. Leininger et al. *J. Chem. Phys.* **112**, 9213 (2000)
- [59] W. Klopper, F.R. Manby, S. Ten-No, E.F. Valeev, *Int. Rev. Phys. Chem.* **25**, 427-468 (2006)
- [60] L. Salmon and R.D. Poshusta, *J. Chem. Phys.* **59**, 3497-3503 (1973)
- [61] R. Röhse, W. Klopper and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **99**, 8830-8839 (1993)
- [62] J.B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **96**, 3702-3706 (1992)
- [63] A.J. Duben and J.P. Lowe, *J. Chem. Phys.* **55**, 4276-4282 (1971)
- [64] K. Kawaoka and R.F. Borkman, *J. Chem. Phys.* **55**, 4637-4641 (1971)
- [65] I.G. Csizmadia, R.E. Kari, J.C. Polanyi, A.C. Roach and M.A. Robb, *J. Chem. Phys.* **52**, 6205-6211 (1970)
- [66] G.D. Carney and R.N. Porter, *J. Chem. Phys.* **60**, 4251-4264 (1974)
- [67] P.G. Burton, E. Von Nagy-Felsobuki, G. Doherty, M. Hamilton, *Mol. Phys.* **55**, 527-548 (1985)

- 
- [68] C.E. Dykstra, A.S. Gaylord, W.D. Gwinn, W.C. Swope, and H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **68**, 3951 (1978)
- [69] W. Meyer, P. Botschwina and P.G. Burton, *J. Chem. Phys.* **84**, 891-900 (1986)
- [70] S.A. Alexander, H.J. Monkhorst, R. Roeland and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **93**, 4230 (1990)
- [71] A. Preiskorn and W. Woznicki, *Chem. Phys. Lett.* **86**, 369 (1982)
- [72] A. Preiskorn and W. Woznicki, *Mol. Phys.* **52**,1291 (1984)
- [73] C. Urdaneta, A. Largo-Cabrerizo, J. Lievin, G. C. Lie, and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **88**, 2091 (1988)
- [74] D. Frye, A. Preiskorn, G. C. Lie, and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **92**, 4948 (1990)
- [75] A.V. Turbiner and N.L. Guevara, arXiv:1104.4764 (2011)



ABOUT NON-EXISTENCE OF THE MOLECULAR ION  $H_3^{++}$ Héctor MEDEL-COBAXIN<sup>a1,\*</sup>, Alexander ALIJAH<sup>b</sup> and Alexander V. TURBINER<sup>a2</sup><sup>a</sup> Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, Apartado Postal 70-543, 04510 México;e-mail: <sup>1</sup> medel@nucleares.unam.mx, <sup>2</sup> turbiner@nucleares.unam.mx<sup>b</sup> Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal;

e-mail: alijah@ci.uc.pt

Received May 12, 2008

Accepted May 19, 2008

Published online November 27, 2008

*Dedicated to Professor Rudolf Zahradník on the occasion of his 80th birthday.*

It is shown that the molecular ion  $H_3^{++}$  does not exist in a form of the equilateral triangle. To this end, a compact variational method is presented which is based on a linear superposition of six specially tailored, Coulomb-type trial functions containing non-linear parameters. Careful optimization of a total of fifteen parameters gives consistently lower variational results for the electronic energy than can be obtained with standard methods of quantum chemistry even with huge basis sets as large as mcc-pV7Z. Taking the proton (electron) charge as a continuous parameter the critical charges are found where the ion  $H_3^{++}$  becomes (meta)-stable.

Keywords: Hydrogen; Trihydrogen dication; Coulomb-type trial functions; Schrödinger equation; Born–Oppenheimer approximation; ab initio calculations.

The trihydrogen dication,  $H_3^{++}$ , which consists of three protons and one electron, is among the simplest Coulomb systems. Its stability has been studied intensely in the sixties and early seventies. In a series of articles, Conroy<sup>1-3</sup> investigated the potential energy surfaces of the electronic ground state and the lowest excited states at linear and isosceles triangular configurations. He employed a variational approach in which the electronic trial wavefunction is expanded around the center of the nuclear charges. Analyzing the contour plots Conroy concluded that  $H_3^{++}$  is not stable. Schwartz and Schaad<sup>4</sup>, and Somorjai and Yue<sup>5</sup>, who reported single-point calculations of the system (*pppe*) at the supposed equilibrium equilateral triangular configuration of  $H_3^{++}$ , did not address the stability problem. The existence of  $H_3^{++}$ , with a lifetime of at least 2  $\mu$ s, was suggested by Papp and Kervin<sup>6</sup>, studying the hydrogenic mass spectrum, to account for some of its features. In an erratum<sup>7</sup>, a different explanation for one of the signals was

then given and the evidence for the identification of  $H_3^{++}$  considered “tenuous”. Berkowitz and Stocker<sup>8</sup> searched for this ion through charge stripping experiments on  $H_3^{++}$  to assess Conroy’s results, not however referencing the experiment by Papp and Kervin. They could not find evidence of stable  $H_3^{++}$ . Later, the issue was reconsidered also from the theoretical side, by Shoucri and Darling<sup>9</sup>, who examined equilateral configurations with the variational linear combination of atomic orbitals (LCAO) method, and by Hernández and Carbó<sup>10</sup>, who studied two particular configurations with a more compact variational approach and obtained total energy values below those published before. No bound state has been determined in these calculations. Johnson and Poshusta<sup>11</sup> reported another single-point calculation in the context of Gaussian basis set optimization for some one-electron systems. About twenty years later Ackermann et al.<sup>12</sup> revisited the question about the existence of  $H_3^{++}$  using the finite element method which provided much higher accuracy than previously achieved. The problem of the stability of  $H_3^{++}$  was treated keeping the nuclear charge as a continuous parameter. Critical values of the charges for the existence of metastable or possibly stable (towards dissociation to  $H + 2p$ , see a discussion in Results) equilateral triangular configurations were obtained as  $Z_c^+ = 0.95$  and  $0.82$ , respectively. The authors excluded the possibility of stable  $H_3^{++}$  in the electronic ground state. However, the explicit electronic energy data are reported only for one particular equilateral triangular configuration at the triangle size  $R = 1.68$  a.u. Summarizing we state that the accurate *ab initio* results on the basis of which the non-existence of  $H_3^{++}$  can be demonstrated are scarce and not that convincing. This question is thus addressed once again in the present study. It is worth mentioning that one of the motivations of our study is related to a fact that  $H_3^{++}$  in equilateral triangular configuration may exist as metastable state in a magnetic field  $B \gtrsim 10^8$  G (as it was predicted by Lopez Vieyra in ref.<sup>13</sup> for a discussion see review paper<sup>26</sup>).

## METHODS

We study a Coulomb system of one electron and three protons (*pppe*) which form an equilateral triangle of size  $R$ . The protons are assumed to be infinitely massive according to the Born–Oppenheimer approximation at zero order. The Schrödinger equation for the system is written as

$$\left[ \mathbf{p}^2 + \frac{6Z^2}{R} - \frac{2ZZ}{r_1} - \frac{2ZZ}{r_2} - \frac{2ZZ}{r_3} \right] \Psi(\mathbf{r}) = E(Z^2, zZ) \Psi(\mathbf{r}) \quad (1)$$

where  $\mathbf{p} = -i\nabla$  is the electron momentum,  $Z = 1$  is the proton charge and  $z = 1$  is the electron charge (measured in unit  $(-1)$ ),  $r_1$ ,  $r_2$  and  $r_3$  are the distances from each proton to the electron and  $R$  is the interproton distance (Fig. 1). Atomic units are used throughout ( $\hbar = m_e = e = 1$ ).

Our goal is to study the stability of the molecular ion  $H_3^{++}$ . If such an ion exists, it implies the existence of the ground state of the system (*pppe*). Based on symmetry arguments it seems evident that the optimal geometry of (*pppe*) in the case of existence of a bound state is the equilateral triangle.

Two methods are used to explore the system: (i) variational with physically relevant trial functions (see e.g.<sup>13</sup>) which we will call *specialized* and (ii) *standard* variational based on using standard Gaussian trial functions as implemented in *ab initio* quantum chemistry packages such as MOLPRO<sup>14</sup>. Both methods lead to highly accurate quantitative results for total energy versus the size of the triangle.

In the first variational approach, a trial function is taken in a form of linear superposition of six basis functions

$$\Psi_{\text{trial}} = \sum_{j=1}^6 A_j \psi^{(j)} \quad (2)$$

where  $A_j$  are linear parameters. Each function  $\psi^{(j)}$  is chosen in such a way as to describe different physical characteristics of the system. In general,  $\psi^{(j)}$  has the form of a symmetrized product of three 1s-Coulomb orbitals (Slater functions)

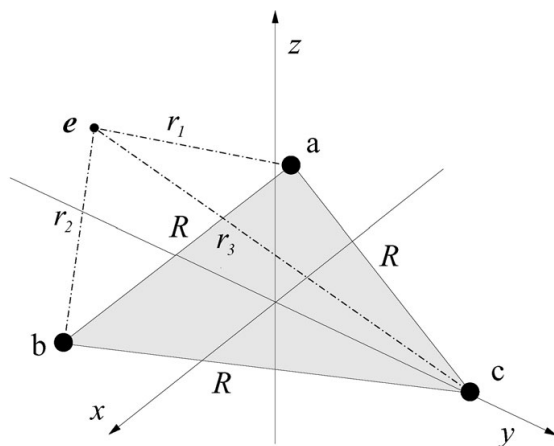


FIG. 1

Molecular ion  $H_3^{++}$  in equilateral triangular configuration. Protons are fixed on the vertexes (on the  $x$ - $y$  plane). Point  $e$  represents the electron position

$$\psi_C = e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3}. \quad (3)$$

Let us give a brief description of each of them:

$\psi^{(1)}$ : All  $\alpha$ 's are chosen to be equal to  $\alpha_1$ ,

$$\psi^{(1)} = e^{-\alpha_1 (r_1 + r_2 + r_3)}. \quad (4)$$

It is a Heitler–London<sup>15</sup> type function. This corresponds to *coherent* interaction between the electron and all protons. Supposedly, it describes the system at small interproton distances and, probably, the equilibrium configuration. It might be verified a posteriori.

$\psi^{(2)}$ : Two  $\alpha$ 's are equal to zero and the remaining one is set to be equal to  $\alpha_2$ ,

$$\psi^{(2)} = e^{-\alpha_2 r_1} + e^{-\alpha_2 r_2} + e^{-\alpha_2 r_3}. \quad (5)$$

It is a Hund–Mulliken<sup>16,17</sup> type function. This function possibly describes the system at large distances, where essentially the electron interacts with only one proton at a time thus realizing *incoherent* interaction.

$\psi^{(3)}$ : One  $\alpha$  is equal to zero, two others are different from zero but equal to each other and to  $\alpha_3$ ,

$$\psi^{(3)} = e^{-\alpha_3 (r_1 + r_2)} + e^{-\alpha_3 (r_1 + r_3)} + e^{-\alpha_3 (r_2 + r_3)}. \quad (6)$$

It is assumed that this function describes the system  $H_2^+$  plus proton when a triangle is of a sufficiently small size. In fact, it is the Heitler–London function of  $H_2^+$  symmetrized over protons.

$\psi^{(4)}$ : One  $\alpha$  is equal to zero and two others are different from each other being equal to  $\alpha_{4,5}$ , respectively,

$$\begin{aligned} \psi^{(4)} = & e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_2} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_1} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_3} + \\ & + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_1} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_3} + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_2}. \end{aligned} \quad (7)$$

It is assumed that this function describes the system H<sub>2</sub><sup>+</sup> plus one proton. In fact, it is the Guillemin–Zener<sup>18</sup> function of H<sub>2</sub><sup>+</sup> symmetrized over protons. If  $\alpha_4 = \alpha_5$ , the function  $\psi^{(4)}$  is reduced to  $\psi^{(3)}$ . If  $\alpha_4 = 0$ , the function  $\psi^{(4)}$  is reduced to  $\psi^{(2)}$ . Hence  $\psi^{(4)}$  is a non-linear interpolation between  $\psi^{(2)}$  and  $\psi^{(3)}$ . It has to describe intermediate interproton distances.

$\psi^{(5)}$ : Two  $\alpha$ 's are equal but the third one is different,

$$\begin{aligned} \psi^{(5)} = & e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_7 r_3} + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_2} + \\ & + e^{-\alpha_6 r_2 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_3} + e^{-\alpha_6 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_1} + \\ & + e^{-\alpha_6 r_3 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_2} + e^{-\alpha_6 r_3 - \alpha_6 r_2 - \alpha_7 r_1} . \end{aligned} \quad (8)$$

It describes a “mixed” state of three hydrogen atoms. If  $\alpha_6 = \alpha_7$ , the function  $\psi^{(5)}$  is reduced to  $\psi^{(1)}$ . If  $\alpha_6 = 0$ , the function  $\psi^{(5)}$  is reduced to  $\psi^{(2)}$ . If  $\alpha_7 = 0$ , the function  $\psi^{(5)}$  is reduced to  $\psi^{(3)}$ . Hence  $\psi^{(5)}$  is a non-linear interpolation between  $\psi^{(1)}$ ,  $\psi^{(2)}$  and  $\psi^{(3)}$ . As function (7) this is a type of Guillemin–Zener function and should describe intermediate interproton distances.

$\psi^{(6)}$ : All  $\alpha$ 's are different,

$$\begin{aligned} \psi^{(6)} = & e^{-\alpha_8 r_1 - \alpha_9 r_2 - \alpha_{10} r_3} + e^{-\alpha_8 r_1 - \alpha_9 r_3 - \alpha_{10} r_2} + \\ & + e^{-\alpha_8 r_2 - \alpha_9 r_1 - \alpha_{10} r_3} + e^{-\alpha_8 r_2 - \alpha_9 r_3 - \alpha_{10} r_1} + \\ & + e^{-\alpha_8 r_3 - \alpha_9 r_1 - \alpha_{10} r_2} + e^{-\alpha_8 r_3 - \alpha_9 r_2 - \alpha_{10} r_1} . \end{aligned} \quad (9)$$

This is a general non-linear interpolation of all functions  $\psi^{(1-5)}$ .

The total number of parameters of the function (2) is equal to 15, where five are linear ones. Note that without a loss of generality the parameter  $A_6$  in (2) can be fixed putting  $A_6 = 1$ .

In standard *ab initio* calculations,  $\Psi_{\text{trial}}$  is most commonly expanded in terms of Gaussian basis functions  $\psi_{I,i}$  centered at protons  $I = 1, 2, 3$  (see Fig. 1),

$$\Psi_{\text{trial}} = \sum_{I=1}^3 \sum_{i=1}^n \psi_{I,i}(\mathbf{r}_I) c_{Ii} \quad (10)$$

whose coefficients  $c_{Ii}$  are then determined variationally<sup>19</sup>. The basis functions  $\psi_{Ii}$  themselves are built up by primitive Gaussians<sup>20</sup>

$$\psi_{l,i=\{n,l,m\}}(\mathbf{r}_I) = \sum_{\kappa} N Y_{lm}(\theta, \phi) r^{2n-2-l} e^{-\alpha_{\kappa} r^2} d_{\kappa} \quad (11)$$

with contraction coefficients  $d_{\kappa}$  held fixed.

Our calculations were performed using the Hartree–Fock code implemented in the MOLPRO suite of programs<sup>14</sup> with the correlation consistent cc-pV6Z and modified mcc-pV7Z basis sets<sup>21,22</sup>. The cc-pV6Z basis set contains 91 contracted Gaussians per proton, with  $l$  quantum numbers up to  $\ell = 5$ , i.e. [6s5p4d3f2g1h], yielding a total of 273 basis functions. The mcc-pV7Z basis includes  $\ell = 6$  functions, leading to 140 contracted Gaussians per proton, [7s6p5d4f3g2h1i], or 420 basis functions in total. Calculations were carried out for a range of equilateral triangular configurations using  $C_s$  symmetry. In this point group, the lowest electronic state is  ${}^2A'$ . The total number of contracted Gaussians of this symmetry is 168 for the cc-pV6Z basis set and 255 for the mcc-pV7Z basis set, respectively. The cc-pV6Z results, which are not reported here explicitly, have been generated to assess the accuracy of this type of calculations. Based on such a comparison, we estimate the accuracy of the mcc-pV7Z data to about  $10^{-5}$  a.u. over a large range of distances, deteriorating somewhat at short distances where the basis functions tend to become linearly dependent.

## RESULTS

In framework of the specialized variational method (i) some numerical computations were made. The minimization routine MINUIT<sup>23</sup> from the CERN-LIB library was used as well as D01FCF routine from the NAG-LIB<sup>24</sup> for three-dimensional numerical integration. Numerical values of the total energy  $E_T$  of the system (*pppe*) for different values of the interproton distance  $R$  were obtained (Table I). The results from the MOLPRO calculation with a huge standard-type basis set (mcc-pV7Z) are given for comparison. A problem of the standard approach is its slow convergence with respect to the angular momentum quantum number  $\ell$ , requiring the use of large basis sets. The method based on the specially tailored trial function, Eq. (2), leads to systematically lower variational energy values with considerably less terms. It should be noted that this method relies on a careful optimization of non-linear parameters.

Different studies have been done for  $R = 1.68$  a.u. This distance corresponds to an early estimate of the equilibrium distance ( $R_e$ ) for the molecu-

lar ion  $H_3^{++}$  in triangular equilateral configuration<sup>2</sup>. It provides a natural explanation why this was considered. Nowadays it is known with high accuracy that the equilibrium distance for  $H_3^{++}$  is  $R = 1.65$  (ref.<sup>25</sup>). In Table II, we present a comparison of the results obtained at  $R = 1.68$  by the standard method of quantum chemistry, LCAO, which uses optimized Gauss-type (GTO) or Slater-type (STO) atomic orbitals, the finite element method, the

TABLE I

Variational results obtained with the specialized method (2) and with a standard quantum chemistry method employing MOLPRO for the total energy  $E_T$  as a function of the internuclear distance  $R$  for the system  $pppe$  in the equilateral triangular geometry. (For  $R = 3.50$ ,  $\text{in}^{10} E_T = -0.339$ )

Size $R$ (a.u.)	Total Energy $E_T$ (Hartree)	
	Variational, specialized	Variational, standard
0.10	25.6302842	25.6304634
0.20	10.8826122	10.8827815
0.30	6.1530169	6.1531021
0.40	3.9079404	3.9079929
0.50	2.6385500	2.6385840
0.60	1.8443338	1.8443583
0.70	1.3131266	1.3131450
0.80	0.9405366	0.9405502
0.90	0.6697137	0.6697241
1.00	0.4673239	0.4673307
1.10	0.3126804	0.3126852
1.20	0.1923582	0.1923640
1.30	0.0973269	0.0973322
1.40	0.0213184	0.0213227
1.50	-0.0401268	-0.0401253
1.65	-0.1118605	-0.1118558
2.00	-0.2177957	-0.2177932
2.50	-0.2913521	-0.2810368
3.00	-0.3243024	-0.3242965
3.50	-0.3396630	-0.3396535

MOLPRO calculation with the massive aug-mcc-pV7Z basis set<sup>22</sup> consisting of 567 basis functions, 336 of which have symmetry  $A'$ , and the variational approach, Eq. (2).

Plotting the data results in a smooth monotonous curve of the total energy  $E_T$  as a function of the internuclear distance (Fig. 2).

From a physical point of view it seems evident that if the proton charge  $Z$  is assumed as a continuous parameter and  $z = 1$  (see the Hamiltonian (1)) there exist charges  $Z < 1$  for which the system ( $ZpZpZpe$ ) becomes bound.

TABLE II  
Comparison of different results for  $E_T$  at  $R = 1.68$  a.u.

Author	Method	Energy (Hartree)
Conroy <sup>1</sup>	STO	-0.1215587
Johnson and Poshusta <sup>11</sup>	GTO	-0.12374, est. exact -0.124
Schwartz and Schaad <sup>4</sup>	Variational	-0.12373
Somorjai and Yue <sup>5</sup>	Variational	-0.11708
Ackerman et al. <sup>12</sup>	F.E.	-0.1238567
Present work	MOLPRO, aug-mcc-pV7Z	-0.1238532
Present work	Variational (2)	-0.1238566

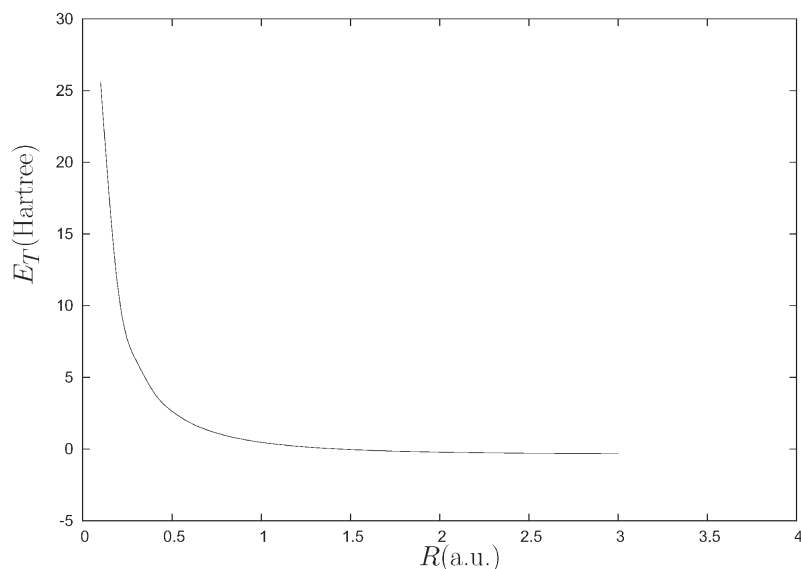


FIG. 2  
 $E_T$  as function of the internuclear distance  $R$ . Asymptotically, for  $R \rightarrow \infty$ , the energy approaches that of a hydrogen atom plus two protons, i.e.  $E_T = -0.5$



Using the variational method with the trial function (2) we found a critical charge  $Z_{cr} = 0.9535$  (cf.  $Z_{cr} = 0.95$  in<sup>12</sup>) such that for  $Z < Z_{cr}$  the total energy curve displays a minimum. In general, the emerged bound state is metastable: the system can dissociate either to  $Z$ -charged hydrogen ( $Zpe$ ) and two  $Z$ -charged protons, or to  $(ZpZpe)$ , the  $Z$ -analogue of  $H_2^+$ , and  $Z$ -charged proton. It is worth noting that  $Z_{cr}$  is very close to the proton charge. With further decrease of  $Z$  a minimum in total energy curve, which occurs at some  $R = R_{eq}$ , deepens and  $R_{eq}$  decreases. At some  $Z_{cr}^{(H)} = 0.8269$  (cf.  $Z_{cr}^{(H)} = 0.82$  in<sup>12</sup>) the system becomes stable towards a dissociation to  $(Zpe)$ -hydrogen and two  $Z$ -charged protons but still remains unstable towards a dissociation to  $(ZpZpe)$ . Eventually, for  $Z < Z_{cr}^{(H_2^+)}$ , where  $Z_{cr}^{(H_2^+)} = 0.5811$ , the system becomes stable. It remains stable until  $Z = 0$ .

The above-mentioned problem of three  $Z$ -charged protons and the electron of unit charge is related with the problem when the proton charge  $Z = 1$  and the electron charge  $z$  is assumed as a continuous parameter. In particular, there exists a relation

$$\frac{1}{Z^2} E(Z^2, zZ) = E(1, \frac{z}{Z}) \quad (12)$$

where  $E(Z^2, Z)$  is the energy in the first problem and  $E(1, z)$  is the energy in the second problem (see the Hamiltonian (1)). Correspondingly, if the electron charge is small,  $z \leq z_{cr} = 1.0488$  the system ( $pppze$ ) is unbound. If  $z_{cr} < z \leq z_{cr}^{(H)} = 1.2093$ , the system is metastable dissociating to  $z$ -hydrogen atom ( $pze$ ) and two protons. At  $z_{cr}^{(H)} < z \leq z_{cr}^{(H_2^+)} = 1.7209$ , the system remains metastable dissociating to  $z$ -hydrogen ion ( $ppze$ ) and proton. However, for  $z > z_{cr}^{(H_2^+)}$  the system ( $pppze$ ) is stable.

## CONCLUSION

We have studied the trihydrogen dication,  $H_3^{++}$ , at various equilateral triangular configurations of side length  $R$  to assess its stability. Two different variational procedures have been employed, the first being based on specially tailored, physically motivated trial functions and the second on Gaussian functions as commonly used in quantum chemistry calculations. As a conclusion we have to state that the total energy  $E_T$  as a function of the internuclear distance  $R$  does not indicate either to a minimum or even slight non-adiabatic irregularities for finite  $R$ . Thus, the molecular ion  $H_3^{++}$  does not exist in equilateral triangular configuration in the Born–Oppenheimer approximation.

*H. Medel-Cobaxin expresses his deep gratitude to J. C. López Vieyra for the valuable comments and for their interest in the present work, A. V. Turbiner thanks Université Libre de Bruxelles for the hospitality extended to him where this work was completed. This work was supported in part by FENOMECA as well as CONACyT 58942-F and PAPIIT IN121106 grants (Mexico).*

## REFERENCES

1. Conroy H.: *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1327.
2. Conroy H.: *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1341.
3. Conroy H.: *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3979.
4. Schwartz M. E., Schaad L. J.: *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 5325.
5. Somorjai R. L., Yue C. P.: *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1657.
6. Papp N., Kervin L.: *Phys. Rev. Lett.* **1969**, *22*, 1343.
7. Papp N., Kervin L.: *Phys. Rev. Lett.* **1969**, *23*, 1473.
8. Berkowitz E. H., Stocker H.: *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 4606.
9. Shoucri R. M., Darling B. T.: *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1789.
10. Hernández J. A., Carbó R.: *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2637.
11. Johnson J. W., Poshusta R. D.: *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *11*, 885.
12. Ackermann J., Erdmann B., Roitzsch R.: *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7643.
13. Turbiner A. V., Lopez Vieyra J. C.: *Phys. Rev. A* **2002**, *66*, 023409.
14. Werner H.-J., Knowles P. J., Lindh R., Manby F. R., Schütz M., Celani P., Korona T., Rauhut G., Amos R. D., Bernhardsson A., Berning A., Cooper D. L., Deegan M. J. O., Dobbyn A. J., Eckert F., Hampel C., Hetzer G., Lloyd A. W., McNicholas S. J., Meyer W., Mura M. E., Nicklass A., Palmieri P., Pitzer R., Schumann U., Stoll H., Stone A. J., Tarroni R., Thorsteinsson T.: *MOLPRO, A Package of ab initio Programs*, version 2006.1 (2006), see <http://www.molpro.net>.
15. Heitler W., London F.: *Z. Phys.* **1927**, *44*, 455.
16. Hund F.: *Z. Phys.* **1927**, *40*, 742.
17. Mulliken R. S.: *Phys. Rev.* **1927**, *29*, 637.
18. Guillemin V., Zener C.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1929**, *15*, 314.
19. Boys S. F.: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1950**, *200*, 542.
20. Huzinaga S.: *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293.
21. Dunning T. H., Jr.: *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
22. Mielke S. T., Garrett B. C., Peterson K. A.: *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4142.
23. CERN Program Library Long Writeup D506: *MINUIT. Function Minimization and Error Analysis Reference Manual*, version 94.1. James F., CERN Geneva, Switzerland (1994–1998).
24. NAG Fortran Library Mark 19.
25. Meyer W., Botschwina P., Burton P.: *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 891.

DOI 10.1002/qua.23226

## Critical Charges of Simple Coulomb Molecular Systems: One-Two Electron Case

A. V. Turbiner\*<sup>[a]</sup> H. Medel Cobaxin<sup>[a]</sup>

We consider some Coulomb systems with several infinitely massive centers of charge  $Z$  and one or two electrons:  $(Z, e)$ ,  $(2Z, e)$ ,  $(3Z, e)$ ,  $(4Z, e)$ ,  $(2Z, e, e)$ , and  $(3Z, e, e)$ . It is shown that the physical, integer charges  $Z = 1, 2, \dots$  do not play a distinguished role for the total energy and for the equilibrium configuration of a system, giving no indication of a charge quantization. By definition, a critical charge  $Z_c$  for a given Coulomb system  $(nZ, e)$  or  $(nZ, e, e)$  is a charge which separates the domain of the existence of bound states from the domain of unbound states (the

domain of stability), the continuum (the domain of instability). For all the above-mentioned systems critical charges  $Z_c$ , as well as equilibrium geometrical configurations are found. Furthermore, an indication to a branch point singularity at  $Z = Z_c$  with exponent  $3/2$  was obtained. It is demonstrated that in the domain of the existence the optimal geometrical configuration for both  $(nZ, e)$  at  $n = 2, 3, 4$  and  $(nZ, e, e)$  at  $n = 2, 3$  corresponds to the Platonic body. © 2011 Wiley Periodicals, Inc. Int J Quantum Chem 000: 000–000, 2011

**Keywords:** critical charge • one-two electron molecular systems

AQ5

AQ2

### Introduction

One of the basic observations of fundamental physics is the quantization of electric charges of elementary particles and nuclei. The electric charges of the electron and the proton have opposite signs and their values coincide, while the neutron has zero electric charge. Hence, if it is assumed that a nuclei is made from a number of protons and neutrons, then any nuclear electric charge is equal to the proton charge multiplied by an integer number. This observation is supported experimentally and gets its justification from elementary particle theory and nuclear physics. A natural question to ask is if there is any indication of such a quantization in atomic and molecular physics. In classical electrostatics stable configurations of point charges do not exist according to Earnshaw's theorem, a zero charge looks like a singular point where the nature of interaction changes from repulsion to attraction. Usually, at a singular charge the whole or a part of the potential vanishes. In nonrelativistic quantum electrodynamics these singular charges undoubtedly continue to exist, however, a new phenomenon occurs: there are some critical charges which separate the domain of existence of bound states (the domain of stability) from the domain of nonexistence, although the nature of the potential remains unchanged. In some cases a system gets bound at a critical charge with polynomially-decaying eigenfunctions at large distances, unlike standard exponentially-decaying eigenfunctions. To the best of our knowledge this phenomenon was observed for the first time for the Helium-like system,  $(Zee)$ . It was referred to as "the level that hits (kicks) the continuum," or as "the zero-energy state," or as "the level on the threshold of the continuum." The two simplest examples where such a phenomenon occurs are probably the Pöschl-Teller potential and the Yukawa potential.

In this article, we consider a Coulomb system of a number of infinitely massive centers of the same charge  $Z$  and one or two electrons, assuming that the charge  $Z$  is a real parameter. The main

aim of this article is to explore the following question: do integer (physical) charges  $Z$  appear as special in some sense when the total energy/equilibrium configuration is studied? Another goal is to find the domain(s) in  $Z$  where the system has at least one bound state. We then locate the critical charges  $Z_c$  which separate the domains of existence and nonexistence of bound states. The study is made within framework of nonrelativistic quantum mechanics.

In this article, atomic units ( $\hbar = e = m_e = 1$ ) are used throughout, albeit energies are given sometimes in Rydbergs.

### Generalities

Let us consider the Coulomb molecular system which consists of  $n$  fixed charges  $Z$  and  $k$  electrons,  $(nZ, ke)$ . The Hamiltonian which describes this system is written in atomic units as follows,

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^k \Delta_a + \sum_{i < j}^n \frac{Z^2}{R_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^k \frac{Z}{r_{ia}} + \sum_{a < b}^k \frac{1}{r_{ab}}, \quad (1)$$

where  $R_{ij}$  is the distance between charge centers  $i$  and  $j$ ,  $r_{ia}$  is the distance from electron  $a$  to charge center  $i$ ,  $r_{ab}$  is the distance between electrons  $a$  and  $b$ , and  $k = 1, 2$ . If  $Z = 1$ , the Hamiltonian describes the system of  $n$  protons and one or two electrons in

[a] A. V. Turbiner, H. M. Cobaxin  
Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Apartado Postal 70-543, 04510 México, D.F., Mexico

E-mail: turbiner@nucleares.unam.mx

Contract grant sponsor: PAPIIT; Contract grant number: IN115709;

Contract grant sponsor: CONACYT; Contract grant number: 58962-F;

Contract grant sponsor: FENOMECE

AQ1

AQ3

the Born-Oppenheimer approximation of order zero (the protons are considered to be infinitely massive). There are three important particular cases.

1. The atomic-type case,  $n = 1$ . The Hamiltonian (1) becomes

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^k \Delta_a - Z \sum_{a=1}^k \frac{1}{r_a} + \sum_{a < b} \frac{1}{r_{ab}}, \quad (2)$$

where  $r_a$  is the distance between electron  $a$  and the center. At  $k = 1$  (one-electron case) we get a hydrogen-like ion. Its spectrum is known,

$$E_N(Z) = -\frac{Z^2}{2N^2}, \quad (3)$$

where  $N = 1, 2, \dots$  is the principal quantum number. The discrete spectrum is infinite for any  $Z > 0$ . The critical point is at  $Z_{cr} = 0$ , and its nature is quite obvious: it is a singular point of the differential equation, at  $Z = 0$  the potential vanishes. It is worth noting that  $E_N(Z)$  has no singularities at finite  $Z$ , having a pole of second order at  $Z = \infty$ . For  $k > 1$  it is evident from a physical point of view that for small  $Z$  the system is unbound, but it gets bound for sufficiently large  $Z$ . Hence, there exists some  $Z = Z_{cr}$ . It seems established that  $Z_{cr}(k = 2) \approx 0.91$  (see, e.g., Refs. 1 and 2 and references therein, and also<sup>[3]</sup>) and  $Z_{cr}(k = 3) \lesssim 2.1$  (see, e.g., Refs. 3 and 4). Making a rescaling of the Hamiltonian (2),  $r \rightarrow \frac{r}{Z}$ , we get the Hamiltonian in the form

$$\tilde{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^k \Delta_a - \sum_{a=1}^k \frac{1}{r_a} + \frac{1}{Z} \sum_{a < b} \frac{1}{r_{ab}}, \quad (4)$$

and arrive immediately at the conclusion that the energy of the bound state has a second order pole at  $Z = \infty$ . In general, in the domain  $[Z_{cr}, \infty)$  the ground state energy  $E(Z)$  is a smooth, monotonous function of  $Z$  without any indication of charge quantization.

2. The one-electron, molecular-type case,  $k = 1$ . The Hamiltonian has the form (1) without the last sum. It is evident that for small  $Z$  the system is bound and one critical charge coincides with the singular point of the Hamiltonian,  $Z_{cr} = 0$ , where the potential vanishes. For large  $Z$  the Coulomb repulsion of charged centers gets larger than the attraction of the electron to them and the system definitely becomes unbound. Hence, a second critical charge at finite  $Z_{cr} > 0$  must exist. Our goal is to find this critical charge for  $n = 2, 3, 4$ .

3. The two-electron, molecular-type case,  $k = 2$ . The Hamiltonian (1) becomes

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) + Z^2 \sum_{i < j} \frac{1}{R_{ij}} - Z \sum_{i=1}^2 \left( \frac{1}{r_{i1}} + \frac{1}{r_{i2}} \right) + \frac{1}{r_{12}}. \quad (5)$$

From a physical point of view it seems evident that a system is not bound for large  $Z$  as well as for  $Z \leq 0$ . Thus, there must exist two critical points: one has to be near zero,  $Z \sim 0$  and another one at finite  $Z$ . None of them is of the type of singularity of the operator (5). Our goal is to find these critical charges for  $n = 2, 3$ .

It is necessary here to introduce a formal definition of the critical charge  $Z = Z_{cr}$  for a molecular system. This can be done in a natural way within the Born-Oppenheimer approximation of order zero where the charges  $Z$  are assumed to be fixed. In the case of the existence of a bound state the potential curve  $E_{\text{total}} = E_1(R)$  has a minimum at a finite internuclear distance  $R = R_{\text{eq}}$ . If the system is stable, the potential energy at infinite intercenter distance is larger than at  $R = R_{\text{eq}}$ . Otherwise, the bound state would be globally metastable: the potential energy at infinite intercenter distance is smaller than at the minimum and the system can decay. This implies the existence of one (or several) maximum of the potential energy curve at some finite  $R > R_{\text{eq}}$ . In the case of nonexistence of a bound state the potential curve has no minimum at finite distances. The system is unstable. Hence, there exists a critical charge  $Z = Z_{cr}$  for which the potential energy curve has a saddle point at a finite distance  $R = R_{\text{sp}}$  and  $E(R_{\text{sp}}) > E(R > R_{\text{sp}})$ . Thus, a natural evolution of the potential energy curve with growth of  $Z$  looks as follows. At first, it has a minimum and the system is globally stable, then it continues to have a minimum but the system becomes metastable and eventually, the minimum evolves to a saddle point, the system becomes unstable. With further growth of  $Z$  the system gets unstable.

## One-Electron Molecular Systems

### The two-center case ( $2Z, e$ )

It is well known that for  $Z = 1$  a stable ion exists, the molecular hydrogenic ion  $\text{H}_2^+$ , while in the case of  $Z = 2$  the corresponding molecular helium ion  $\text{He}_2^{3+}$  does not exist. Hence, the critical charge  $Z_{cr}$  has to be somewhere in the range  $1 < Z < 2$ .

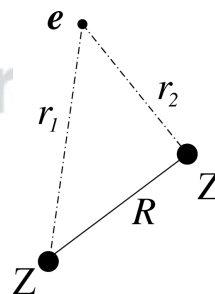


Figure 1. Geometrical setting for ( $2Z, e$ ) system.

AQ6

To calculate the total energy of the ( $2Z, e$ )-system vs.  $R$  as a function of charge  $Z$  we use the variational method. As a trial function, a linear superposition of the Heitler-London, Hund-Mulliken, and Guillemin-Zener functions (see Ref. 5) is taken. These functions are described in the following.

I. The Heitler-London function.

$$\psi_1 = e^{-\alpha_1 Z(r_1 + r_2)},$$

AQ4 *Critical Charges of Simple Coulomb Molecular Systems: One-Two Electron Case*

where  $\alpha_1$  is the variational parameter. It is worth mentioning that the potential, for which the function  $\Psi_1$  is the exact ground state wavefunction,

$$V_{\text{trial}}^{(1)} = -2\alpha_1 Z \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + 2\alpha_1^2 Z^2 \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2, E_1 = -2\alpha_1^2 Z^2,$$

reproduces both Coulomb singularities and at  $\alpha_1 = 1$  even their residues. The parameter  $\alpha_1 \neq 1$  can be interpreted as (anti)screening parameter of the nuclear charges. In the well known case  $Z = 1$  the Heitler-London function describes correctly small internuclear distances and can give a significant contribution near equilibrium, at  $R \approx R_{\text{eq}}$ . It mimics a coherent interaction of the electron with the charged centers. Evidently this holds for  $Z \neq 1$ .

II. The Hund-Mulliken function.

$$\psi_2 = (e^{-\alpha_2 Z r_1} + e^{-\alpha_2 Z r_2}),$$

where  $\alpha_2$  is the variational parameter. It describes incoherent interaction of the electron with the charged centers. This function gives a significant contribution for large internuclear distances.

To interpolate between the domains  $R \simeq R_{\text{eq}}$  and  $R \gg R_{\text{eq}}$ , we use the following two interpolating functions and their superposition:

III-1. The Guillemin-Zener function.

It is the simplest nonlinear interpolation between  $\psi_1$  and  $\psi_2$  or, in other words, between small and large internuclear distances,

$$\psi_{31} = (e^{-\alpha_3 Z r_1 - \alpha_4 Z r_2} + e^{-\alpha_3 Z r_2 - \alpha_4 Z r_1}),$$

where  $\alpha_3$  and  $\alpha_4$  are variational parameters. If

- $\alpha_3 = \alpha_4$  then  $\psi_{31} \rightarrow \psi_1$
- $\alpha_4 = 0$  then  $\psi_{31} \rightarrow \psi_2$

III-2. The linear interpolation function.

$$\psi_{32} = A_1 \psi_1 + A_2 \psi_2,$$

IV. Superposition of the two kinds of interpolation functions.

$$\psi_4 = A_{31} \psi_{31} + A_{32} \psi_{32}. \quad (6)$$

With such a six-parametric trial function (6)<sup>8</sup> the expected relative accuracy in total energy is  $\approx 10^{-5}$ , which is confirmed by an independent calculation based on the use of a highly accurate uniform approximation of the ground state eigenfunction<sup>71</sup> (see "Discussion" later). The total energy  $E(Z, R = R_{\text{eq}})$  is presented in Figure 2 and the equilibrium distance in Figure 3. Both curves are

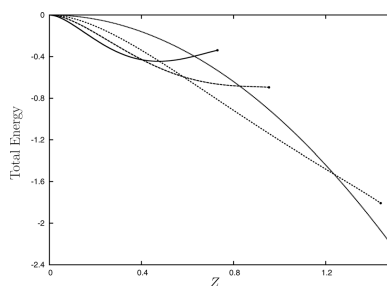


Figure 2. Total energy in Ry of systems  $(Z, e)$  (dotted line),  $(2Z, e)$  at  $R = R_{\text{eq}}$  (dashed line),  $(3Z, e)$  at  $R = R_{\text{eq}}$  (long-dashed line) and  $(4Z, e)$  at  $R = R_{\text{eq}}$  (solid line) as functions of the charge  $Z$ .  $(Z, e)$  and  $(2Z, e)$  curves cross at  $Z = Z_{\text{cross}} = 1.237$ . Dashed curve ends at  $Z = Z_{\text{cr}}^{(1)} = 1.439$  (marked by bullet). Long-dashed curve ends at  $Z = Z_{\text{cr}}^{(2)} = 0.9539$  (marked by bullet). Solid curve ends at  $Z = Z_{\text{cr}}^{(3)} = 0.736$  (marked by bullet).

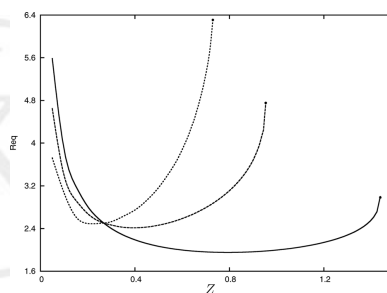


Figure 3. Equilibrium distance in a.u. of systems  $(2Z, e)$  (solid line),  $(3Z, e)$  (long-dashed line) and  $(4Z, e)$  (dashed line) as functions of the charge  $Z$ . All curves cross at  $Z = 0.2977$  with  $R_{\text{eq}}^{\text{cross}} = 2.366$  a.u. Solid curve ends at  $Z = Z_{\text{cr}}^{(1)} = 1.439$  (marked by bullet). Long-dashed curve ends at  $Z = Z_{\text{cr}}^{(2)} = 0.9539$  (marked by bullet). Dashed curve ends at  $Z = Z_{\text{cr}}^{(3)} = 0.736$  (marked by bullet).

smooth without any indication of a special feature at the physical charge  $Z = 1$ . At some charge (see later) the energy curves for  $(2Z, e)$  and the  $Z$ -atom  $(Z, e)$  intersect. This crossing separates the domain of stability from metastability of the system  $(2Z, e)$ . The equilibrium distance vs.  $Z$  is a smooth curve, which has a minimum  $R_{\text{eq}} = 1.952$  a.u. at  $Z = 0.7924$  and grows to infinity with decreasing  $Z$  as expected. At the critical charge  $Z_{\text{cr}} = 1.439$ , where the potential curve  $E = E(R)$  has the saddle point, the equilibrium distance is equal to 2.985 a.u.

It is interesting to study the behavior of the total energy when  $Z$  approaches the critical charge,  $Z \rightarrow Z_{\text{cr}}$ , from below. To this end we use the Puiseux expansion

$$E_{\text{T}}(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (Z_{\text{cr}} - Z)^{bn}, \quad (7)$$

F2  
F3

AQ10

<sup>8</sup>The Hamiltonian (1) at  $k = 1$  allows the separation of variables in elliptic coordinates (see e.g., Ref. 6). Every function  $\psi_{1,2,3}$  admits a factorization in elliptic coordinates, although their linear superposition (6), in general, does not. Factorization implies imposing a constraint on the parameters  $\alpha$ . We do not impose such a constraint, however, for the parameters obtained as a result of the variational optimization the constraint is almost fulfilled, indicating the quality of the trial function (6).

**Table 1.** Total energy  $E_T$  of  $(ZZ, e)$  in Ry at equilibrium vs.

$Z$	$E_T$	Fit
0.10	-0.031019	-0.03071
0.15	-0.064596	-0.06455
0.20	-0.107149	-0.10735
0.25	-0.157038	-0.15725
0.30	-0.212917	-0.21287
0.35	-0.273656	-0.27336
0.40	-0.338292	-0.33838
1.30	-1.614220	-1.61422
1.32	-1.641112	-1.64111
1.34	-1.668126	-1.66813
1.36	-1.695327	-1.69533
1.38	-1.722801	-1.72280
1.40	-1.750671	-1.75067
1.41	-1.764813	-1.76481
1.42	-1.779144	-1.77914
1.43	-1.793737	-1.79373

$Z$  obtained using (6) and in the method<sup>[7]</sup> compared to the result of the fit (8) (for  $Z \in [1.30, 1.43]$ ) and (10) (for  $Z \in [0.10, 0.40]$ ).

with the condition that  $b_0 = 0$  and  $b_n < b_{n+1}$ . Our goal is to find the parameters  $a_n$  and  $b_n$  of this expansion. Restricting the expansion (7) to a finite number of terms, we have obtained a fit of the numerically calculated total energy, see Table 1. The fit based on data from the domain  $Z \in [1.30, 1.43]$  (20 points) is:

$$E_T(Z) = -1.8072 + 1.5538(Z_{cr} - Z) - 0.5719(Z_{cr} - Z)^{3/2} + 0.1129(Z_{cr} - Z)^2 + 0.7777(Z_{cr} - Z)^{5/2} - 0.4086(Z_{cr} - Z)^3, \quad (8)$$

where the critical point is

$$Z_{cr}^{(1)} = 1.439. \quad (9)$$

This behavior indicates that the critical point is a branch point with exponent 3/2.

There exists a charge for which a type of binding of the system  $(ZZ, e)$  is changed from metastable,  $(ZZ, e) \rightarrow (Z, e) + Z$ , to stable,  $Z = Z_{cross} = 1.237$  at  $R_{eq, cross} = 2.184$  a.u. It corresponds to the crossing of two potential curves in Figure 2. If  $Z < Z_{cross}$  the system  $(ZZ, e)$  is stable, if  $Z > Z_{cross}$  the system  $(ZZ, e)$  becomes unstable,  $(ZZ, e) \rightarrow (Z, e) + Z$ . Our numerical value of  $Z_{cross}$  coincides with that found by Rebane.<sup>[8]</sup> Next we study the behavior of the total energy near the point of crossing,  $Z_{cross}$ . From the left,  $Z < Z_{cross}$ , we find as result of the fit that the Puiseux expansion becomes a Taylor expansion,

$$E_T = -1.5292 + 1.341(1.2366 - Z) + 0.08(1.2366 - Z)^2.$$

From the right,  $Z > Z_{cross}$ , our data are also fit by a Taylor expansion,

$$E_T = -1.5292 + 1.340(Z - 1.2366) + 0.05(Z - 1.2366)^2.$$

Within the accuracy of data used these expansions do coincide. Therefore, we do not see an indication of a branch point singularity,

contrary to the statement in,<sup>[4]</sup> the dependence of  $R_{eq}$  on  $Z$  near  $Z_{cross}$  is very smooth, see Figure 3.

Another question to raise is the behavior of the total energy near the point  $Z = 0$ , which is the singular point of the Schrödinger equation. Based on the fit of data from the domain  $Z \in [0.1, 0.5]$  (six points, see Table 1) we find that the Puiseux expansion (7) becomes a Taylor expansion,

$$E_T = -3.5258Z^2 + 4.8922Z^3 - 3.4121Z^4. \quad (10)$$

Such a behavior does not provide an indication of a singular nature of the point  $Z = 0$ . However, the total energy cannot be analytically continued to  $\text{Re}Z < 0$ .

### The three-center case $(3Z, e)$

Let us consider the electron in the electric field of three static charges  $Z$ :  $(3Z, e)$ , see Figure 4. Such a system does not exist at  $Z = 1$ .<sup>[9]</sup> Thus, there might exist a critical charge  $Z_{cr} < 1$  for which the system gets bound (see<sup>[9]</sup>). Evidently, the system is unbound at  $Z \leq 0$ . Thus, the system  $(3Z, e)$  may exist for charges  $0 < Z < Z_{cr}$ , likely, being in a form of equilateral triangle as the optimal geometrical configuration. Calculations (see below) confirm it: the critical charge is  $Z_{cr} = 0.9539$  with equilateral triangle of the side  $R_{eq} = 4.754$  a.u. as the optimal geometrical configuration.

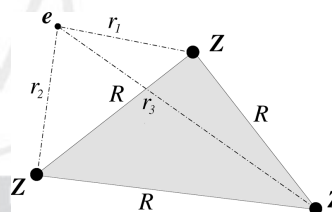


Figure 4. Geometrical setting for the  $(3Z, e)$  system.

To calculate the total energy  $E(Z, R)$  the variational method is used. We employ the physics-inspired trial functions presented in,<sup>[10-12]</sup> taking afterwards their linear superposition,

$$\Psi_{\text{trial}} = \sum_{j=1}^6 A_j \psi^{(j)}, \quad (11)$$

where  $A_j$  are linear parameters. Each function  $\psi^{(j)}$  is chosen in such a way as to describe a certain physical situation of the system. In general,  $\psi^{(j)}$  has the form of a symmetrized product of three 1s-Coulomb orbitals (Slater functions)

$$\psi_C = e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3}. \quad (12)$$

Let us give a brief description of each of them<sup>[9]</sup>:

$\psi^{(1)}$ : All  $\alpha$ 's are chosen to be equal to  $\alpha_1$ ,

$$\psi^{(1)} = e^{-\alpha_1(r_1+r_2+r_3)}. \quad (13)$$

Critical Charges of Simple Coulomb Molecular Systems: One-Two Electron Case

It is a Heitler-London type function and corresponds to coherent interaction between the electron and all centers. Supposedly, it describes the system at small intercenter distances and, probably, the equilibrium configuration. This is verified a posteriori.

$\psi^{(2)}$ : Two  $\alpha$ 's are equal to zero and the remaining one is set to be equal to  $\alpha_2$ ,

$$\psi^{(2)} = e^{-\alpha_2 r_1} + e^{-\alpha_2 r_2} + e^{-\alpha_2 r_3}. \quad (14)$$

It is a Hund-Mulliken type function. This function possibly describes the system at large distances, where essentially the electron interacts with only one center at a time thus realizing totally incoherent interaction.

$\psi^{(3)}$ : One  $\alpha$  is equal to zero, two others are different from zero but equal to each other and to  $\alpha_3$ ,

$$\psi^{(3)} = e^{-\alpha_3(r_1+r_2)} + e^{-\alpha_3(r_1+r_3)} + e^{-\alpha_3(r_2+r_3)}. \quad (15)$$

It is assumed that this function describes the system (2Z, e) plus one center when the triangle is of a sufficiently small size. In fact, it is the Heitler-London function of the (2Z, e)-system symmetrized over centers.

$\psi^{(4)}$ : One  $\alpha$  is equal to zero and two others are different from each other, being equal to  $\alpha_4, \alpha_5$ , respectively,

$$\psi^{(4)} = e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_2} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_1} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_3} + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_1} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_3} + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_2}. \quad (16)$$

It is assumed that this function describes the system (2Z, e) plus one center. In fact, it is the Guillemin-Zener function of the (2Z, e)-system, then symmetrized over centers. If  $\alpha_4 = \alpha_5$ , the function  $\psi^{(4)}$  is reduced to  $\psi^{(3)}$ . If  $\alpha_4 = 0$ , the function  $\psi^{(4)}$  is reduced to  $\psi^{(2)}$ . Hence,  $\psi^{(4)}$  is a nonlinear interpolation between  $\psi^{(2)}$  and  $\psi^{(3)}$ . It has to describe intermediate intercenter distances.

$\psi^{(5)}$ : Two  $\alpha$ 's are equal but the third one is different,

$$\psi^{(5)} = e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_2 - \alpha_7 r_3} + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_2} + e^{-\alpha_6 r_2 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_3} + e^{-\alpha_6 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_1} + e^{-\alpha_6 r_3 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_2} + e^{-\alpha_6 r_3 - \alpha_6 r_2 - \alpha_7 r_1}. \quad (17)$$

It describes a "mixed" state of three Z-hydrogen atoms. If  $\alpha_6 = \alpha_7$ , the function  $\psi^{(5)}$  is reduced to  $\psi^{(1)}$ . If  $\alpha_6 = 0$ , the function  $\psi^{(5)}$  is reduced to  $\psi^{(2)}$ . If  $\alpha_7 = 0$ , the function  $\psi^{(5)}$  is reduced to  $\psi^{(3)}$ . Hence,  $\psi^{(5)}$  is a nonlinear interpolation between  $\psi^{(1)}$ ,  $\psi^{(2)}$  and  $\psi^{(3)}$ . As function (16), this is a type of Guillemin-Zener function and should describe intermediate intercenter distances.

$\psi^{(6)}$ : All  $\alpha$ 's are different,

$$\psi^{(6)} = e^{-\alpha_8 r_1 - \alpha_9 r_2 - \alpha_{10} r_3} + e^{-\alpha_8 r_1 - \alpha_9 r_3 - \alpha_{10} r_2} + e^{-\alpha_8 r_2 - \alpha_9 r_1 - \alpha_{10} r_3} + e^{-\alpha_8 r_2 - \alpha_9 r_3 - \alpha_{10} r_1} + e^{-\alpha_8 r_3 - \alpha_9 r_1 - \alpha_{10} r_2} + e^{-\alpha_8 r_3 - \alpha_9 r_2 - \alpha_{10} r_1}. \quad (18)$$

This is a general nonlinear interpolation of all functions  $\psi^{(1-5)}$ . The total number of parameters of the function (11) is equal to 15, of which five are linear ones. Note that without loss of generality

the parameter  $A_6$  in (11) can be fixed, setting  $A_6 = 1$ . We expect this function to provide a relative accuracy of  $\sim 10^{-3}$  in total energy.

As a result of the variational study for fixed Z the optimal geometric configuration is always the equilateral triangle. In Figure 2 the total energy dependence for (3Z, e) at the equilibrium configuration is shown. It is a smooth monotonous curve which ends at  $Z = Z_{cr} < 1$ . At some charges this curve intersects with the energy curves for (2Z, e) and the Z-atom, (Z, e), respectively. These crossings separate domains of stability from different domains of metastability of the system (see below for discussion). In Figure 3, the equilibrium distance between nearest static charges (the side of the equilateral triangle) is displayed. It is a smooth curve which has a minimum  $R_{eq}^{min} = 2.413$  a.u. at  $Z = 0.391$  and grows to infinity with decreasing Z. At the critical charge  $Z_{cr} = 0.9539$  the equilibrium distance, which is where the potential curve  $E = E(R)$  has the saddle point, is equal to 4.754 a.u. It is worth mentioning that the  $R_{eq}$  curves for (3Z, e) and (2Z, e) intersect at  $Z = 0.2670$  with  $R_{eq} = 2.506$  a.u.

It is interesting to study the total energy behavior when Z approaches the critical charge  $Z \rightarrow Z_{cr}$  from below. For this purpose we use a general Puiseux expansion (7). Eventually, taking the terminated Puiseux expansion and making the fit we end up with

$$E(Z) = -0.6954 + 0.2700(Z_{cr} - Z) - 1.0357(Z_{cr} - Z)^{3/2} - 1.3360(Z_{cr} - Z)^2 - 0.1350(Z_{cr} - Z)^{5/2} + 2.3395(Z_{cr} - Z)^3 - 1.8714(Z_{cr} - Z)^{7/2}, \quad (19)$$

where the critical point is

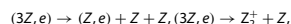
$$Z_{cr}^{(2)} = 0.9539. \quad (20)$$

The fit (19) is based on data from the domain  $Z \in [0.80, 0.93]$  (19 points, see Table 2). This behavior indicates that the critical charge is a branch point with exponent 3/2.

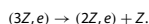
Z	$E_T$	Fit
0.10	-0.057230	-0.056880
0.15	-0.111367	-0.111714
0.20	-0.173248	-0.173581
0.25	-0.238656	-0.238205
0.30	-0.304100	-0.304235
0.80	-0.680137	-0.680137
0.82	-0.682953	-0.682953
0.84	-0.685194	-0.685194
0.86	-0.686969	-0.686969
0.88	-0.688417	-0.688417
0.90	-0.689716	-0.689716
0.91	-0.690385	-0.690385
0.92	-0.691123	-0.691123
0.93	-0.691991	-0.691991
Z obtained using (11) compared to the result of the fit (19) (for $Z \in [0.80, 0.93]$ ) and (21) (for $Z \in [0.10, 0.30]$ ).		

There are two points of crossing for the energy curve (3Z, e), see Figure 2. The first one is the crossing of (3Z, e) and (Z, e)

curves at  $Z_{\text{cross}}^{(1)} = 0.8269$  with  $R_{\text{eq}} = 3.234$  a.u. The second one is the crossing of  $(3Z, e)$  and  $(2Z, e)$  curves at  $Z_{\text{cross}}^{(2)} = 0.5811$  with  $R_{\text{eq}} = 2.640$  a.u. and with  $R_{\text{eq}} = 2.008$  a.u. for  $(3Z, e)$  and  $(2Z, e)$  systems, respectively. For charges  $Z \in (0.8269, 0.9537)$ , the triangular equilateral configuration for  $(3Z, e)$ , which is stable with respect to small deviations, is globally metastable with two decay channels



while for  $Z \in (0.5811, 0.8269)$  the system is metastable with a single decay channel



Finally, for  $Z < 0.5811$ , the system  $(3Z, e)$  becomes stable. A study of the Puiseux expansions near  $Z_{\text{cross}}^{(1)}$ , as well as  $Z_{\text{cross}}^{(2)}$  from above and below show that there are Taylor expansions which do coincide within the accuracy of data used and the parameters obtained in the fit. They do not give an indication that these points are branch points. It also is worth mentioning that the dependence of  $R_{\text{eq}}$  on  $Z$  in vicinity of both crossing point  $Z_{\text{cross}}^{(1,2)}$  is very smooth, see Figure 3.

Another question to raise is the behavior of the total energy near the critical charge  $Z = 0$ , which is the singular point of the Schrödinger equation. Based on the fit of data from the domain  $Z \in [0.1, 0.7]$  (seven points, see Table 2) we find that the Puiseux expansion becomes a Taylor expansion,

$$E_T = -7.4257Z^2 + 19.3244Z^3 - 19.4662Z^4. \quad (21)$$

Such a behavior does not provide an indication of a singular nature of the point  $Z = 0$ . However, the total energy cannot be analytically continued to  $\text{Re}Z < 0$ .

#### The four-center case $(4Z, e)$

This Coulomb system consists of four static  $Z$ -charges and one electron,  $(4Z, e)$ . We anticipate that if the system exists it appears in the most symmetrical configuration as optimal, where  $Z$ -charges are placed on the vertices of a tetrahedron of the side  $R$ , see Figure 5. Since for  $Z = 1$  undoubtedly the system  $\text{H}_4^{3+}$  does not exist, the critical charge should be less than 1.

The variational method was used to obtain all numerical results. The trial function is taken in a form of linear superposition of three functions:

$$\Psi_{\text{trial}} = \sum_{j=1}^3 A_j \psi^{(j)}, \quad (22)$$

where  $A_j$  are linear parameters. Each function  $\psi^{(j)}$  in (22) is chosen in such a way as to describe different physical characteristics of the system.<sup>[10,11]</sup> In general,  $\psi^{(j)}$  has the form of a symmetrized product of four 1s-Coulomb orbitals (Slater functions)

$$\psi_C = e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4}. \quad (23)$$

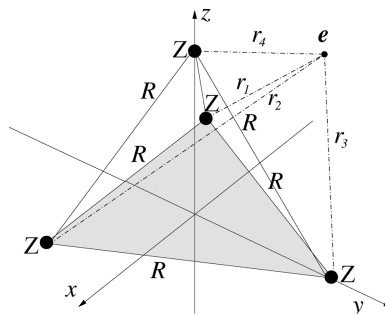


Figure 5. Geometrical setting for  $(4Z, e)$  system.

Let us give a brief description of each of them:

$\psi^{(1)}$ : All  $\alpha$ 's are chosen equal to  $\alpha_1$ ,

$$\psi^{(1)} = e^{-\alpha_1 (r_1 + r_2 + r_3 + r_4)}. \quad (24)$$

It is a Heitler-London type function and corresponds to coherent interaction between the electron and all protons. Supposedly, it describes the system at small interproton distances and, probably, the equilibrium configuration.

$\psi^{(2)}$ : Three  $\alpha$ 's are equal to zero and the remaining one is set to be equal to  $\alpha_2$ ,

$$\psi^{(2)} = e^{-\alpha_2 r_1} + e^{-\alpha_2 r_2} + e^{-\alpha_2 r_3} + e^{-\alpha_2 r_4}. \quad (25)$$

It is a Hund-Mulliken type function. This function possibly describes the system at large distances, where essentially the electron interacts with only one proton at a time thus realizing incoherent interaction.

$\psi^{(3)}$ : All  $\alpha$ 's are different from each other, and different from zero.

$$\begin{aligned} \psi^{(3)} = & e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_4} + e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_5 r_4} \\ & + e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_4 r_3 - \alpha_6 r_4} + e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_4 r_4} \\ & + e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_4} + e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_4 r_4} \\ & + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_4} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_5 r_4} \\ & + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_6 r_4} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_3 r_4} \\ & + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_5 r_4} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_3 r_4} \\ & + e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_3 - \alpha_6 r_4} + e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_4 r_4} \\ & + e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_4 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_6 r_4} + e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_4 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_3 r_4} \\ & + e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_4 r_3 - \alpha_3 r_4} \\ & + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_4} + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_4 r_4} \\ & + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_4 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_5 r_4} + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_3 r_4} \\ & + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_6 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_4 r_3 - \alpha_3 r_4} \end{aligned} \quad (26)$$

We can see that trial functions  $\psi^{(1)}$  and  $\psi^{(2)}$  are particular cases of the general trial function  $\psi^{(3)}$ .

Two critical charges might exist which separate the domain of the existence from nonexistence of bound states. One such critical



Critical Charges of Simple Coulomb Molecular Systems: One-Two Electron Case

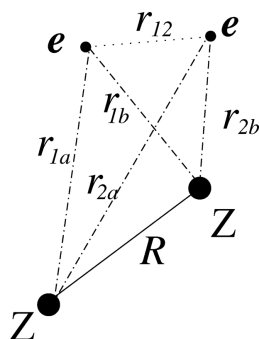


Figure 6. Geometrical setting for  $(2Z, e, e)$  system.

charge is at  $Z = 0$ . Another one is at some  $Z = Z_{cr} < 1$ . Calculations (see later) show that  $Z_{cr} = 0.736$  at  $R_{eq} = 6.50$  a.u., where the potential curve  $E = E(R)$  has the saddle point. Thus, the system  $(4Z, e)$  can exist for charges  $0 < Z < Z_{cr}$ . The optimal geometric configuration is always the tetrahedron. It was checked that this configuration is always stable with respect to small deviations. The energy dependence at equilibrium distance  $R_{eq}$  is a smooth function, see Figure 2. It is a smooth, monotonous curve which ends at  $Z = Z_{cr} < 1$ . At some charges it intersects the energy curves for  $(3Z, e)$ ,  $(2Z, e)$ , and the Z-atom  $(Z, e)$ . These crossings separate domains of stability from metastability of the system (see below for discussion). On Figure 3 the equilibrium distance between nearest static charges (the side of the tetrahedron) is shown. It is a smooth curve which has a minimum,  $R_{eq} = 2.485$  a.u., at  $Z = 0.2218$  and it grows to infinity with decreasing  $Z$ . It is quite amazing that three equilibrium distance curves for  $(4Z, e)$ ,  $(3Z, e)$ , and  $(2Z, e)$  intersect for  $Z = 0.2670$  with  $R_{eq} = 2.506$  a.u. We do not have a meaningful explanation of the phenomenon.

The behavior of the energy as function of the charge close to the critical charge  $Z_{cr}$  is given by the terminated Puiseux expansion:

$$E(Z) = -0.3368 - 0.2793(Z_{cr} - Z) - 1.5995(Z_{cr} - Z)^{3/2} + 2.0214(Z_{cr} - Z)^2 + 0.9224(Z_{cr} - Z)^{5/2}, \quad (27)$$

where the critical point is

$$Z_{cr}^{(3)} = 0.736. \quad (28)$$

T3 The fit (27) is based on data from the domain  $Z \in [0.60, 0.72]$  (12 points, see Table 3). This behavior indicates that the critical point is a branch point with point with exponent 3/2.

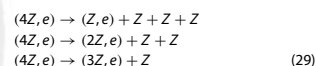
There are three points of crossing for the energy curve  $(4Z, e)$  in Figure 2. The first one is for the crossing of the  $(4Z, e)$  and the  $(Z, e)$  energy curves at  $Z_{cross}^{(1)} = 0.6290$  with  $R_{eq} = 4.187$  a.u. The second one is at  $Z_{cross}^{(2)} = 0.4798$  with  $R_{eq} = 3.08$  a.u. for the crossing of the  $(4Z, e)$  and the  $(2Z, e)$  energy curves at  $R_{eq} = 2.086$  a.u. The third

Z	$E_T$	Fit
0.10	-0.092030	-0.092063
0.11	-0.106530	-0.106491
0.12	-0.121220	-0.121190
0.13	-0.136020	-0.136072
0.14	-0.151080	-0.151070
0.15	-0.166150	-0.166145
0.60	-0.411356	-0.411387
0.62	-0.401055	-0.401025
0.64	-0.389997	-0.389987
0.66	-0.378426	-0.378456
0.68	-0.366652	-0.366675
0.70	-0.355022	-0.354995
0.72	-0.344089	-0.344021

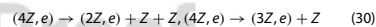
Z obtained variationally using the trial function (22), compared to the result of the fit (27) (for  $Z \in [0.60, 0.72]$ ) and (32) (for  $Z \in [0.10, 0.15]$ ).

one is  $Z_{cross}^{(3)} = 0.4065$  with  $R_{eq} = 2.83$  a.u. for the crossing of the  $(4Z, e)$  and the  $(3Z, e)$  energy curves at  $R_{eq} = 2.413$  a.u.

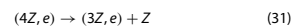
For charges  $Z \in (0.6290, 0.7360)$  the system  $(4Z, e)$  in the triangular equilateral configuration is metastable with three decay channels



For  $Z \in (0.4798, 0.6290)$  the system  $(4Z, e)$  is metastable with two decay channels



For  $Z \in (0.4065, 0.4798)$  system  $(4Z, e)$  is metastable with one decay channel



and, finally, for  $0 < Z < 0.4065$  the system  $(4Z, e)$  becomes stable.

It is interesting to study the behavior of the total energy near the critical charge  $Z = 0$ , which is the singular point of the Schrödinger equation. Based on the fit of data from the domain  $Z \in [0, 0.15]$  (seven points, see Table 3) we find that the Puiseux expansion becomes a Taylor expansion,

$$E_T = -14.3871Z^2 + 62.0529Z^3 - 102.4490Z^4. \quad (32)$$

Such a behavior does not provide an indication of singular nature of the point  $Z = 0$ . However, the total energy cannot be analytically continued to  $\text{Re}Z < 0$ .

## Two-Electron Molecular Systems

### The two-center case ( $2Z, e, e$ )

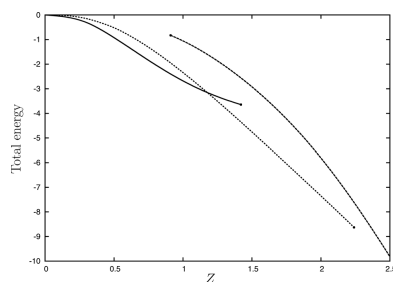
The system ( $2Z, e, e$ ) consists of two charged centers  $Z$  and two electrons. For  $Z = 1$  it is the celebrated  $H_2$  molecule while for  $Z = 2$  it is the Helium molecular ion  $He_2^{(++)}$ , which is a metastable system. For  $Z = 3$  such a system is unbound. It is obvious that for large  $Z$  as well as for negative  $Z$  the system is unbound. Thus, there are two singular points:  $Z = 0$ , where the potential “changes” sign and  $2 < Z_{cr} < 3$ , which is a critical point separating the domain of existence from the domain of nonexistence of solutions in the Hilbert space. It seems natural that the ground state, when it exists, is the spin-singlet state. Calculations (see later) show that the critical charge is  $Z_{cr} = 2.250$  at  $R_{eq} = 1.532$  a.u. Thus, the system ( $2Z, e, e$ ) can exist for charges  $0 < Z < Z_{cr}$ .

To calculate the total energy of the ( $2Z, e, e$ ) system as a function of charge  $Z$ , we use the variational method. Exponential correlated trial function with proper symmetrization is employed. In general, it is taken in the form of a symmetrized product of four  $1s$ -Coulomb orbitals (Slater functions) and a correlation function in exponential form.<sup>[13]</sup>

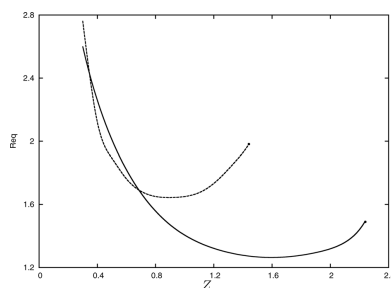
$$\begin{aligned} \psi_C = & e^{-\alpha_1 r_{1a} - \alpha_2 r_{1b} - \alpha_3 r_{2a} - \alpha_4 r_{2b} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_3 r_{1a} - \alpha_4 r_{1b} - \alpha_1 r_{2a} - \alpha_2 r_{2b} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_2 r_{1a} - \alpha_1 r_{1b} - \alpha_4 r_{2a} - \alpha_3 r_{2b} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_2 r_{1a} - \alpha_1 r_{1b} - \alpha_4 r_{2a} - \alpha_3 r_{2b} + \gamma r_{12}}. \end{aligned} \quad (33)$$

Recently, it was shown that amongst the few-parameter trial functions a linear superposition of three functions (33) leads to the most accurate ground state energy for the  $H_2$ -molecule.<sup>[13]</sup>

With such a function the expected relative accuracy in total energy is  $\sim 10^{-3}$ . The total energy  $E(Z, R = R_{eq})$  and the equilibrium distance  $R_{eq}$  are presented in Figures 7 and 8, respectively. Both curves are smooth, without any indication of a special feature at the physical charges  $Z = 1, 2$ . At the charge  $Z = 1.1767$  the energy curves for ( $2Z, e, e$ ) and ( $3Z, e, e$ ) intersect. The equilibrium



**Figure 7.** Total energy  $E_T$  in Ry vs  $Z$  for two-electron systems in equilibrium at  $R = R_{eq}$ : ( $2Z, e, e$ ) (dashed line) and ( $3Z, e, e$ ) (solid line), and for comparison for ( $Z, e, e$ ) (long-dashed line). The curves for ( $2Z, e, e$ ) and ( $3Z, e, e$ ) intersect at  $Z = 1.1767$ . Dashed line ends at  $Z = Z_{cr}^{(1)} = 2.250$  (marked by bullet). Solid line ends at  $Z = Z_{cr}^{(2)} = 1.433$  (marked by bullet). The energy curve for ( $Z, e, e$ ) starts at  $Z = Z_{cr} = 0.911$ <sup>[13]</sup> (marked by bullet).



**Figure 8.** Equilibrium distance  $R_{eq}$  in a.u. of system ( $2Z, e, e$ ) (solid line) and ( $3Z, e, e$ ) (long-dashed line) as functions of the charge  $Z$ . Curves cross twice at  $Z = 0.3460$  and at  $Z = 0.6851$ . Solid line ends at  $Z = Z_{cr}^{(1)} = 2.250$  (marked by bullet). Long-dashed line ends at  $Z = Z_{cr}^{(2)} = 1.433$  (marked by bullet).

distance is a smooth curve which has a minimum  $R_{eq} = 1.264$  a.u. at  $Z = 1.596$  and grows to infinity with decreasing  $Z$ . At the critical charge  $Z_{cr} = 2.250$  the equilibrium distance, at which the potential curve  $E = E(R)$  has a saddle point, is equal to  $1.532$  a.u.

Near the critical charge, when approaching this charge from below, i.e.,  $Z < Z_{cr}$ , the behavior of the energy is given by the terminated Puiseux expansion (see (7)):

$$\begin{aligned} E(Z) = & -8.6835 + 5.5238(Z_{cr} - Z) - 0.2982(Z_{cr} - Z)^{3/2} \\ & - 0.3166(Z_{cr} - Z)^2 + 0.3577(Z_{cr} - Z)^{5/2}, \end{aligned} \quad (34)$$

where the critical point is

$$Z_{cr} = 2.250. \quad (35)$$

The fit (34) is based on data from the domain  $Z \in [1.80, 2.22]$  (12 points, see Table 4). This behavior indicates that the critical point is a branch point with exponent  $3/2$  as it was for  $1e$ -molecular cases Section 3. T4

The energy  $E_T$  of the ( $2Z, e, e$ ) system is characterized by two distinguished points in  $Z$ . The first one is at  $Z = Z_{cross}^{(1)} = 1.7026$

**Table 4.** Total energy  $E_T$  of ( $2Z, e, e$ ) in Ry at equilibrium distance vs.

$Z$	$E_T$	Fit
0.30	-0.1464	-0.1496
0.40	-0.3091	-0.3037
0.50	-0.5177	-0.5211
0.60	-0.8001	-0.7993
1.80	-6.30334	-6.30331
1.90	-6.82475	-6.82475
2.00	-7.34768	-7.34841
2.10	-7.87639	-7.87623
2.20	-8.41058	-8.41121
2.22	-8.52070	-8.51953

$Z$  obtained using the trial function (33) compared to the result of the fit (34) (for  $Z \in [1.80, 2.22]$ ) and (36) (for  $Z \in [0.30, 0.60]$ ).

Critical Charges of Simple Coulomb Molecular Systems: One-Two Electron Case

with  $R_{\text{eq}} = 1.268$  a.u. when it coincides to the energy of two atoms ( $Z, e$ ). The second one is at  $Z = Z_{\text{cross}}^{(2)} = 0.4501$  with  $R_{\text{eq}} = 2.126$  a.u. for the crossing with the energy of the  $(2Z, e)$  system at  $R_{\text{eq}} = 2.119$  a.u.

For  $Z \in (1.7026, 2.250)$ , the system  $(2Z, e, e)$  is metastable, with the decay channel

$$(2Z, e, e) \rightarrow (Z, e) + (Z, e),$$

while for  $Z \in (0.4501, 1.7026)$  it becomes stable. However, for  $Z < Z_{\text{cross}}^{(2)} = 0.4501$  it seems to become metastable again, with the two decay channels

$$(2Z, e, e) \rightarrow (2Z, e) + e, (2Z, e, e) \rightarrow (Z, e) + (Z, e).$$

About the statement on the last domain we are not so certain due to insufficient accuracy of our calculations.

A question to raise is the behavior of the total energy near the second critical point at  $Z = 0$ , which is the singular point of the Schrödinger equation. Based on the fit of data from the domain  $Z \in [0.1, 0.6]$  (five points, see Table 4) we find that the Puiseux expansion becomes the Taylor expansion

$$E_T = -0.6533Z^2 - 4.1162Z^3 + 2.5076Z^4. \quad (36)$$

Such a behavior does not indicate a singular nature of the point  $Z = 0$ . However, the total energy cannot be analytically continued to  $\text{Re } Z < 0$ .

The three-center case  $(3Z, e, e)$

The system  $(3Z, e, e)$  consists of three charged centers  $Z$  and two electrons. The case  $Z = 1$  corresponds to celebrated  $\text{H}_3^+$  molecular ion.<sup>[14]</sup> It is obvious that for  $Z \geq 2$ , as well as for negative  $Z$ , the system is unbound. Thus, there are two singular points:  $Z = 0$  where the potential changes sign and  $Z_{\text{cr}} > 1$ , which is a critical point separating the domains of existence and nonexistence of

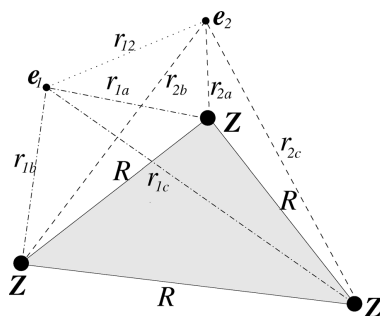


Figure 9. Geometrical setting for  $(3Z, e, e)$  system.

solutions in the Hilbert space. It seems natural that the ground state, when it exists, is the spin-singlet state. Calculations (see later) show that  $Z_{\text{cr}} = 1.441$  with the optimal geometrical configuration given by the equilateral triangle with the side  $R_{\text{eq}} = 1.98$  a.u. Thus, the system  $(3Z, e, e)$  exists for charges  $0 < Z < Z_{\text{cr}}$ .

The variational method was used to obtain all numerical results. In general, the trial function has the form of a symmetrized product of six 1s-Coulomb orbitals (Slater functions) and a correlation function in exponential form (see Ref. 13 for a discussion),

$$\begin{aligned} \psi_C = & e^{-\alpha_1 r_{1a} - \alpha_2 r_{1b} - \alpha_3 r_{1c} - \alpha_4 r_{2a} - \alpha_5 r_{2b} - \alpha_6 r_{2c} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_1 r_{1c} - \alpha_2 r_{1a} - \alpha_3 r_{1b} - \alpha_4 r_{2c} - \alpha_5 r_{2a} - \alpha_6 r_{2b} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_1 r_{1b} - \alpha_2 r_{1c} - \alpha_3 r_{1a} - \alpha_4 r_{2b} - \alpha_5 r_{2c} - \alpha_6 r_{2a} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_1 r_{1a} - \alpha_2 r_{1c} - \alpha_3 r_{1b} - \alpha_4 r_{2a} - \alpha_5 r_{2c} - \alpha_6 r_{2b} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_1 r_{1c} - \alpha_2 r_{1b} - \alpha_3 r_{1a} - \alpha_4 r_{2c} - \alpha_5 r_{2b} - \alpha_6 r_{2a} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_1 r_{1b} - \alpha_2 r_{1a} - \alpha_3 r_{1c} - \alpha_4 r_{2b} - \alpha_5 r_{2a} - \alpha_6 r_{2c} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_1 r_{2a} - \alpha_2 r_{2b} - \alpha_3 r_{2c} - \alpha_4 r_{1a} - \alpha_5 r_{1b} - \alpha_6 r_{1c} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_1 r_{2c} - \alpha_2 r_{2a} - \alpha_3 r_{2b} - \alpha_4 r_{1c} - \alpha_5 r_{1a} - \alpha_6 r_{1b} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_1 r_{2b} - \alpha_2 r_{2c} - \alpha_3 r_{2a} - \alpha_4 r_{1b} - \alpha_5 r_{1c} - \alpha_6 r_{1a} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_1 r_{2a} - \alpha_2 r_{2c} - \alpha_3 r_{2b} - \alpha_4 r_{1a} - \alpha_5 r_{1c} - \alpha_6 r_{1b} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_1 r_{2c} - \alpha_2 r_{2b} - \alpha_3 r_{2a} - \alpha_4 r_{1c} - \alpha_5 r_{1b} - \alpha_6 r_{1a} + \gamma r_{12}} \\ & + e^{-\alpha_1 r_{2b} - \alpha_2 r_{2a} - \alpha_3 r_{2c} - \alpha_4 r_{1b} - \alpha_5 r_{1a} - \alpha_6 r_{1c} + \gamma r_{12}} \end{aligned} \quad (37)$$

It is worth noting that this function when used for finding the ground state energy of  $\text{H}_3^+$  molecular ion gives a relative accuracy  $\sim 10^{-3}$ .<sup>[15]</sup> While a linear superposition of three functions of the type (37) leads to the most accurate energy for the  $\text{H}_3^+$  molecule for the lowest spin-triplet state in linear configuration  ${}^3\Sigma_u^+$  compared to other few-parameter trial functions, giving a relative accuracy  $\sim 10^{-3}$ .<sup>[16]</sup>

With such a function, (37), the expected relative accuracy in total energy is  $\sim 10^{-3}$ . The total energy  $E(Z, R = R_{\text{eq}})$  of  $(3Z, e, e)$  and the equilibrium distance are presented in Figures 7 and 8. For all values of  $0 < Z < Z_{\text{cr}}$  the optimal geometrical configuration at equilibrium is always the equilateral triangle. It was verified that this configuration is stable with respect to small deviations. Both curves are smooth without any indication of a special feature at the physical charge  $Z = 1$ . At the charge  $Z = 1.1767$  the energy curves for  $(2Z, e, e)$  and  $(3Z, e, e)$  intersect. This crossing separates the domains of stability from metastability of the system  $(3Z, e, e)$ : at  $Z > 1.1767$ , the system  $(3Z, e, e)$  can decay to  $(2Z, e, e) + Z$ . The equilibrium distance  $R_{\text{eq}}$  for  $(3Z, e, e)$  is a smooth curve which has a minimum  $R_{\text{eq}} = 1.643$  a.u. (it corresponds to  $Z = 0.8981$ ), it grows to infinity with decreasing  $Z$ . The equilibrium distance  $R_{\text{eq}}$  curves for  $(2Z, e, e)$  and  $(3Z, e, e)$  intersect twice, for  $Z = 0.6851$  with  $R_{\text{eq}} = 1.6917$  a.u. and for  $Z = 0.3460$  with  $R_{\text{eq}} = 2.4297$  a.u.

The behavior of the energy as function of the charge  $Z$  close to the critical charge,  $Z < Z_{\text{cr}}$ , is given by the terminated Puiseux expansion [see (7)]:

$$\begin{aligned} E(Z) = & -3.6798 + 1.7613(Z_{\text{cr}} - Z) - 0.5009(Z_{\text{cr}} - Z)^{3/2} \\ & + 1.5164(Z_{\text{cr}} - Z)^2 + 0.6143(Z_{\text{cr}} - Z)^{5/2}, \end{aligned} \quad (38)$$

where the critical point is

$$Z_{\text{cr}} = 1.441. \quad (39)$$

**Table 5.** Total energy  $E_T$  of  $(3Z, e, e)$  in Ry at equilibrium vs.

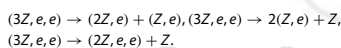
Z	$E_T$	Fit
0.30	-0.3051	-0.3058
0.40	-0.5820	-0.5809
0.50	-0.9216	-0.9224
0.60	-1.2870	-1.2868
1.20	-3.2097	-3.2095
1.25	-3.3197	-3.3206
1.30	-3.4251	-3.4237
1.35	-3.5185	-3.5196
1.40	-3.6100	-3.6094
1.41	-3.6269	-3.6268
1.42	-3.6436	-3.6440

Z obtained using (37) compared to the result of the fit (38) (for  $Z \in [1.20, 1.42]$ ) and (40) (for  $Z \in [0.30, 0.60]$ ).

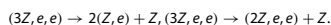
The fit (38) is based on data from the domain  $Z \in [1.20, 1.42]$  (7 points, see Table 5). This behavior indicates that the critical point seems to be a branch point with exponent  $3/2$ .

The energy  $(3Z, e, e)$  has three distinguished points. (i) The first point at  $Z = Z_{\text{cross}}^{(1)} = 1.3566$  (appearing at  $R_{\text{eq}} = 2.406$  a.u.) corresponds to the coincidence to the energy of the  $(2Z, e)$  system (at  $R_{\text{eq}} = 1.881$  a.u.) plus the energy of  $(Z, e)$ . (ii) The second one at  $Z_{\text{cross}}^{(2)} = 1.3137$  (appearing at  $R_{\text{eq}} = 1.837$  a.u.) corresponds to the coincidence to energy of two atomic  $(Z, e)$  systems. (iii) The third one is at  $Z_{\text{cross}}^{(3)} = 1.1767$  (appearing at  $R_{\text{eq}} = 1.716$  a.u.) corresponds to the coincidence to energy of  $(2Z, e, e)$  system at  $R_{\text{eq}} = 1.329$  a.u.

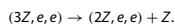
For charges  $Z \in (1.3566, 1.4407)$  the system is metastable with three decay channels



For charges  $Z \in (1.3137, 1.3566)$  the system is metastable, with two decay channels



For charges  $Z \in (1.1767, 1.3137)$  the system is metastable, with one decay channel



Eventually, for charges  $Z \in (0.2989, 1.1767)$  the system becomes stable. For charges  $Z < 0.2989$  the system can be either in the form  $(3Z, e) + e$  or  $(2Z, e) + (Z, e)$ . The accuracy of our calculations do not allow us to make a definite statement.

Another question to raise is the behavior of the total energy near the second critical point at  $Z_{\text{cr}} = 0$ , which is the singular point of the Schrödinger equation. Based on the fit of data from the domain  $Z \in [0.1, 0.5]$  (five points, see Table 5) we find that the Puisseux expansion becomes a terminated Taylor expansion,

$$E_T = -0.7198Z^2 - 11.9676Z^3 + 14.0751Z^4 + \dots \quad (40)$$

Such a behavior does not provide an indication of singular nature of the point  $Z = 0$ . However, the total energy cannot be analytically continued to  $\text{Re}Z < 0$ .

## Conclusions

In this article, the critical charges of five simple one- and two-electron molecular systems,  $(2Z, e)$ ,  $(3Z, e)$ ,  $(4Z, e)$ ,  $(2Z, e, e)$ ,  $(3Z, e, e)$ , were calculated for the first time. Under the assumption that the  $Z$ -charges are static, the equilibrium configurations of these systems were determined. It was also found that the total energy and equilibrium distance vs.  $Z$  are smooth curves without any indication of charge quantization. It turns out that for all studied systems the total energy has a branch point with exponent  $3/2$  at critical charge as hinted by Stillingers<sup>[17]</sup> for two-electron atomic case and confirmed in<sup>[3]</sup> It might be considered as an indication to the universal nature of this singularity.

For all studied systems the optimal geometric configuration turns to be the most symmetric one, i.e. the equilateral triangle for  $(3Z, e)$  and  $(3Z, e, e)$  and the tetrahedron for  $(4Z, e)$ , hence, being the Platonic solids. These configurations were found to be stable with respect to small deviations. It seems natural to assume that for  $(4Z, e, e)$  the tetrahedron would occur as the optimal geometrical configuration. It would be interesting to study the optimal geometrical configuration for cases with five (or more)  $Z$ -centers, in particular, for  $(5Z, e)$ . For this case the critical charge can be found  $Z_{\text{cr}} = 0.35$ . For  $0 < Z < Z_{\text{cr}}$  the static charged centers are always situated on the surface of the prolate axially-symmetric ellipsoid with two charges at antipolar points and the remaining three being on the maximal circular section. It will be published elsewhere.

The existence of a critical charge for any one-electron system  $(nZ, e)$  seems evident, since the potential has the form  $V = -AZ + BZ^2$  with  $A, B > 0$ , and always becomes negative if the charge  $Z$  is small enough. The critical charge behaves like  $Z_{\text{cr},n} \propto n^\alpha$  with some  $\alpha < 0$  at large  $n$ . However, the question about stability of  $(nZ, e)$  at  $Z < Z_{\text{cr},n}$  remains unclear to the present authors. Probably, a similar conclusion can be drawn for two-electron systems.

## Acknowledgments

The authors are grateful to J. C. López Vieyra for their helpful discussions, important assistance with computer calculations and for their interest in this work. Also the authors thank A. Alijah for valuable advices and a careful reading of the manuscript.

- [1] J. D. Baker, D. E. Freund, R. N. Hill, J. D. Morgan III, Phys Rev 1990, A41, 1247.
- [2] J. Zamastil, J. Cizek, L. Skala, M. Simanek, Phys Rev 2010, A81, 032118.
- [3] N. L. Guevara, A. V. Turbiner, arXiv:1104.4764 (2011).
- [4] P. Serra, J. P. Neirrotti, S. Kais, 1998, 80, 5293.
- [5] A. V. Turbiner, J. C. Lopez Vieyra, Phys Rep 2006, 424, 309.
- [6] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics, Non-relativistic Theory, 3rd ed.; Vol. 3; Pergamon Press: Oxford, 1977, Course of Theoretical Physics.
- [7] A. V. Turbiner, H. Olivares-Pilon, J Phys (in press).

AQ7

AQ8

AQ9

*Critical Charges of Simple Coulomb Molecular Systems: One-Two Electron Case*

---

- [8] T.K.Rebane, *Sov Phys ZhETF* 1995, 71, 1055.  
[9] H. Medel, A. Aljiah, A. V. Turbiner, *Collect Czech Chem Commun* 2008, 73, 1271.  
[10] A.V. Turbiner, *Sov Phys - Uspekhi* 1984, 27, 668 (in English).  
[11] A.V. Turbiner, *Sov J Nucl Phys* 1987, 46, 125 (in English).  
[12] A.V. Turbiner, J. C. Lopez Vieyra, *Phys Rev* 2002, A66, 023409.  
[13] A.V. Turbiner, N. L. Guevara, *Collect Czech Chem Commun* 2007, 72, 164.  
[14] J.J. Thomson, *Phil Mag* 1912, 24, 209.  
[15] J. C. Lopez Vieyra, H. Medel, A. V. Turbiner,
- [16] A. V. Turbiner, N. L. Guevara, J. C. Lopez Vieyra, *Phys Rev* 2007, A75, 053408.  
[17] F.H. Stillinger, D.K. Stillinger, *Phys Rev* 1974, 10, 1109.
- 

Received: 23 February 2011  
Revised: 3 May 2011  
Accepted: 22 June 2011  
Published online on 00 Month 2011



Author Proof

# About the ground state of the $\text{H}_3^+$ hydrogen molecular ion

J C Lopez Vieyra, A V Turbiner and H Medel Cobaxin

Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-543, 04510 México, D.F., Mexico

E-mail: [vieyra@nucleares.unam.mx](mailto:vieyra@nucleares.unam.mx), [turbiner@nucleares.unam.mx](mailto:turbiner@nucleares.unam.mx) and [medel@nucleares.unam.mx](mailto:medel@nucleares.unam.mx)

Received 29 May 2011, in final form 19 July 2011

Published 1 September 2011

Online at [stacks.iop.org/JPhysB/44/195101](http://stacks.iop.org/JPhysB/44/195101)

## Abstract

Three simple  $7-$ ,  $(7+3)-$ ,  $10-$ -parametric trial functions for the  $\text{H}_3^+$  molecular ion are presented. Each of them subsequently provides the most accurate approximation for the Born–Oppenheimer ground state energy among several-parametric trial functions. These trial functions are chosen following a criterion of physical adequacy; they include the electronic correlation in the exponential form  $\sim \exp(\gamma r_{12})$ , where  $\gamma$  is a variational parameter. The Born–Oppenheimer energy is found to be  $E = -1.340\ 34$ ,  $-1.340\ 73$ ,  $-1.341\ 59$  au, respectively, for the optimal equilateral triangular configuration of protons with the equilibrium interproton distance  $R = 1.65$  au. The variational energy agrees to three significant digits with the most accurate results available at present as well as for major expectation values.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

## 1. Introduction

The two-electron hydrogenic molecular ion  $\text{H}_3^+$  is one of the most abundant chemical compounds in the Universe. Its existence is of fundamental importance in chemistry and physics, in particular, because of its stability towards dissociation to  $\text{H}_2 + \text{p}$ ; the  $\text{H}_3^+$  ion is also a major proton donor in chemical reactions in interstellar space. The  $\text{H}_3^+$  was discovered experimentally by Thomson in 1912 [1]. The system was very difficult for theoretical studies. Many theoretical methods were developed to study low-lying quantum states of this system. In particular, it became clear very quickly that interelectron correlation is of great importance and it should be included in the variational trial function explicitly which assures a faster convergence. This conclusion was similar to the one drawn by James and Coolidge for the  $\text{H}_2$  molecule. Usually, the interelectron correlation was written in the form  $r_{12}^n$  (Hylleraas [2] – James–Coolidge [3] form) or  $\exp(-\alpha r_{12}^2)$  (Gaussian form, see e.g. [4]).

Recently, Korobov [5] showed in an explicit way that for the case of the helium atom the use of the exponential form  $\exp(\gamma r_{12})$  dramatically improves convergence and leads, in fact, to the most accurate results for the ground state energy for the helium atom at present. Later on, it was shown that

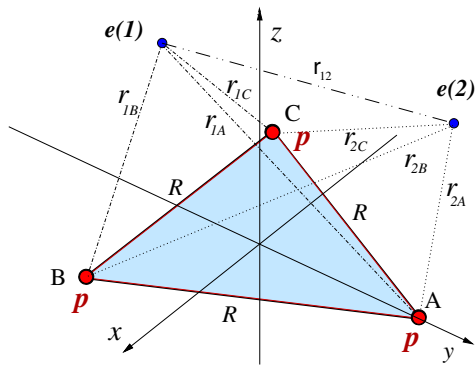
the similar use of the exponential correlation  $\exp(\gamma r_{12})$  for the  $\text{H}_2$  molecule allows us to construct the most accurate trial function among the few-parametric trial functions [6]. A hint of why this  $r_{12}$ -dependence leads to the fast convergent results was given in [6]. In 2006, a discussion meeting took place in London, UK, where different properties of the  $\text{H}_3^+$  ion and, in particular, various theoretical approaches to study the  $\text{H}_3^+$  ion were presented (see [7]).

The goal of this paper is to propose a simple, compact, easy-to-handle trial function depending exponentially on  $r_{12}$  with few nonlinear parameters which leads to a highly accurate Born–Oppenheimer ground state energy and major expectation values. We are not aware of previous studies of the  $\text{H}_3^+$  ion with trial functions involving  $r_{12}$  in an exponential form with a single exception [8] where  $\text{H}_3^+$  in a linear configuration was explored.

In this paper, atomic units ( $\hbar = e = m_e = 1$ ) are used throughout.

## 2. The $\text{H}_3^+$ ion in the Born–Oppenheimer approximation

The Hamiltonian which describes the ion  $\text{H}_3^+$  under the assumption that the protons are infinitely massive (the Born–Oppenheimer approximation of zero order) and located at the



**Figure 1.** Geometrical setting for the hydrogen molecular ion  $H_3^+$  in equilateral triangular configuration. The three protons are located on the  $x$ - $y$  plane forming an equilateral triangle with the origin of coordinates located at the geometrical center (circumcentre) of the triangle.

vertices of an equilateral triangle of side  $R$  (see figure 1 for the geometrical setting and notations) is written as follows:

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^2 \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2} - \sum_{\substack{j=1,2 \\ \kappa=A,B,C}} \frac{1}{r_{j,\kappa}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{3}{R}, \quad (1)$$

where  $\hat{\mathbf{p}}_j = -i\nabla_j$  is the 3-vector of the momentum of the  $j$ th electron, the index  $\kappa$  runs over protons  $A, B$  and  $C$ ,  $r_{j,\kappa}$  is the distance between the  $j$ th electron and the  $\kappa$ th proton,  $r_{12}$  is the interelectron distance and  $R$  is the interproton distance.

It is a well-established fact that the ground state of the  $H_3^+$  molecular ion is  $1^1A'_1$ , an electronic spin-singlet state, with the three protons forming an equilateral triangle in the totally symmetric representation  $A'_1$  of a  $D_{3h}$  point symmetry [9]. Thus, the ground state electronic wavefunction should be symmetric under permutations of the three indistinguishable protons. This ground state is the major focus of the present study.

It is worth mentioning that the best theoretical value at the moment for the Born–Oppenheimer ground state energy is  $E = -1.343\,835\,625\,02$  au [10] obtained with a basis of 1000 explicitly correlated spherical Gaussian functions with shifted centres. This value surpasses the previous record  $E = -1.343\,835\,624$  au by Cencek *et al* which was obtained by using explicitly correlated Gaussian functions [11].

### 3. Variational method

The variational procedure is used as a method to explore the problem. The recipe for choosing the trial function is based on arguments of physical relevance, e.g. the trial function should support the symmetries of the system, and has to reproduce the Coulomb singularities and the asymptotic behaviour at large distances adequately (see e.g. [12–14]). In practice, the use of such trial functions implies the convergence of a special form of the perturbation theory where the variational energy is the sum of the first two terms of the perturbation series. Let us recall the essentials of this perturbation theory (for details, see [12–14]). Let us assume that the original Hamiltonian has a form  $\mathcal{H} = -\Delta + V$ , where  $\Delta$  is the Laplacian. As

a first step we choose a trial function  $\psi^{(\text{trial})}$  (normalized to one) and find a potential for which such a trial function  $\psi^{(\text{trial})}$  is an exact eigenfunction, i.e.  $V_{\text{trial}} = \Delta\psi^{(\text{trial})}/\psi^{(\text{trial})}$ , with energy  $E_{\text{trial}} = 0$ . In a pure formal way we can construct a Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{trial}} = -\Delta + V_{\text{trial}}$  such that  $\mathcal{H}_{\text{trial}}\psi^{(\text{trial})} = 0$ . It can easily be shown that the variational energy

$$E_{\text{var}} = \langle \psi^{(\text{trial})} | \mathcal{H} | \psi^{(\text{trial})} \rangle$$

is nothing but the first two terms in the perturbation theory where the unperturbed problem is given by  $\mathcal{H}_{\text{trial}}$  and the perturbation is the deviation of the original potential  $V$  from the trial potential  $V_{\text{trial}}$ , namely  $V_{\text{perturbation}} = V - V_{\text{trial}}$ . Eventually, we arrive at the formula

$$E_{\text{var}} = E_{\text{trial}} + E_1(V_{\text{perturbation}}). \quad (2)$$

Here,  $E_1(V_{\text{perturbation}}) = \langle \psi^{(\text{trial})} | V_{\text{perturbation}} | \psi^{(\text{trial})} \rangle$  is the first energy correction in the perturbation theory, where the unperturbed potential is  $V_{\text{trial}}$ . It is worth noting that if the trial function is the Hartree–Fock function, the resulting perturbation theory is nothing but the Moeller–Plesset perturbation theory (see e.g. [16], section 15.18)<sup>1</sup>.

One of the criteria of convergence of the perturbation theory in  $V_{\text{perturbation}} = V - V_{\text{trial}}$  is a requirement that the ratio  $|V_{\text{perturbation}}/V|$  should not grow when  $r$  tends to infinity in any direction. If this ratio is bounded by a constant it should be less than 1. In fact, it is a condition that the perturbation potential is subordinate with respect to the unperturbed potential. The value of this constant controls the rate of convergence—a smaller value of this constant leads to faster convergence [13]. Hence, the above condition underlines the importance of the large-range behaviour of the trial functions. In the physics language the above requirement means that the phenomenon of Dyson’s instability should not occur (for a discussion see [12])<sup>2</sup>.

### 4. Correlated trial function

Among the different forms to include explicit electronic correlation in the trial wavefunction for two-electron problems, we mention three major approaches (see e.g. [18]): the linear in  $r_{12}$ , the Gaussian  $\exp(\alpha r_{12}^2)$  and exponential  $\exp(\gamma r_{12})$  terms. Among them, the only factor  $\exp(\gamma r_{12})$  fulfils the adequacy requirements for a trial function described above. Thus, following the guidelines of section 3 and the convergence requirement of the perturbation theory, we choose the trial function for the ground state in the following form:

$$\psi_0 = (1 + P_{12}) \times \sum_{\text{perm}\{A,B,C\}} e^{-\alpha_1 r_{1A} - \alpha_2 r_{1B} - \alpha_3 r_{1C} - \alpha_4 r_{2A} - \alpha_5 r_{2B} - \alpha_6 r_{2C} + \gamma r_{12}}, \quad (3)$$

where the sum runs over the permutations of the identical protons  $A, B, C$  ( $S_3$  symmetry), and  $P_{12}$  is the operator which interchanges electrons ( $1 \leftrightarrow 2$ ). The variational parameters

<sup>1</sup> It is worth noting that the question about convergence of the Moeller–Plesset perturbation theory is not settled yet [17].

<sup>2</sup> It is worth noting that this procedure for a selection of the trial function was applied successfully to a study of one-two-electron molecular systems in a magnetic field leading to highly accurate results. Many of these results are the most accurate at the moment (see [14] and [15]).

**Table 1.** A selection of the calculations for the Born–Oppenheimer ground state energy at equilibrium distance of  $\text{H}_3^+$ . Record calculations of [10] (2009) and [11] (1995). CI denotes configuration interaction, STO—Slater-type orbitals, GTO—Gaussian-type orbitals, GG—correlated Gaussians (Gaussian geminals), R12—the CI calculation augmented by terms linear in  $r_{12}$ , ECSG—explicitly correlated spherical Gaussian functions. <sup>(i)</sup> Trial function (5) with the parameters of  $\psi_0$  kept fixed and equal to ones found for (3). <sup>(ii)</sup> Trial function (5) with all ten parameters optimized.

$E$ (au)	$R$ (au)	Method	Reference
−1.339 7	1.66	CI-GTO, > 120 configurations	[25] (1970)
−1.306 29	1.65	GG, 3 terms, 5 nonlinear parameters	[20] (1973)
−1.327 25	1.65	GG, 6 terms, 7 nonlinear parameters	
−1.331 47	1.65	GG, 10 terms, 9 nonlinear parameters	
−1.332 29	1.65	GG, 15 terms, 11 nonlinear parameters	
−1.334 382	1.65	R12, 10s basis set	[21] (1993)
−1.334 632	1.65	R12, 30s basis set	
−1.340 3	1.65	7-parametric trial function (3)	Present
−1.340 5	1.6405	CI -GTO, 48 configurations	[23] (1971)
−1.340 5	1.65	CI -STO, 100 configurations	[24] (1971)
−1.340 7	1.65	(7+3)-parametric trial function (5) <sup>(i)</sup>	Present
−1.341 6	1.650 ± 0.008	10-parametric trial function (5) <sup>(ii)</sup>	Present
−1.342 72	1.65041	CI-GTO, 108 terms	[27] (1985)
−1.342 784	1.6504	CI-GTO, 8s3p1d/[6s3p1d] basis set	[28] (1978)
−1.343 40	1.6504	CI-GTO, 10s4p2d basis set (104 terms)	[29] (1986)
−1.343 822	1.65	CI-GTO, 700 terms	[30] (1990)
−1.342 03	1.6504	CI with r12, 36 configurations	[31] (1982)
−1.343 422	1.6504	CI with r12, 192 configurations	[32] (1984)
−1.343 500	1.6504	CI with r12, 13s3p/[10s2p] basis set	[33] (1988)
−1.343 828	1.65	CI with r12, 13s5p3d basis set	[34] (1990)
−1.343 835	1.65	R12, 30s20p12d9f basis set	[21] (1993)
−1.343 35	1.65	GG, 15 terms, 135 nonlinear parameters	[20] (1973)
−1.343 835 624	1.65	GG, 600 terms	[11] (1995)
−1.343 835 625 02	1.65	ECSG, 1000 terms	[10] (2009)

consist of nonlinear parameters  $\alpha_{1-6}$  and  $\gamma$  which characterize the (anti)screening of the Coulomb charges. The interproton distance  $R$ , see figure 1, is kept fixed. It is chosen to be equal,  $R = R_{\text{eq}} = 1.65$  au [10–11] <sup>3</sup>. The function (3) is a symmetrized product of 1s Slater-type orbitals multiplied by the exponential correlation factor  $e^{\gamma r_{12}}$ .

Calculations of the variational energy were performed using the minimization package MINUIT from CERN-LIB. Six-dimensional integrals which appear in the functional of energy were calculated numerically using a ‘state-of-the-art’ dynamical partitioning procedure: the domain of integration was divided into 972 subdomains following the profile of the integrand, in particular, separating out the domains with sharp changes of the integrand. Then, each subdomain was integrated separately in a parallel manner with controlled accuracy (for details, see e.g. [14]). A realization of the routine required a lot of attention and care. During the minimization process the partitioning was permanently controlled and adjusted. Numerical integration of every subdomain was done with a relative accuracy of  $\sim 10^{-3}$ – $10^{-7}$  depending on its complexity and relative contribution using an adaptive routine based on an algorithm by Genz and Malik [19] from Schürer’s HIntLib C++ multidimensional integration library (<http://mint.sbg.ac.at/rudi/>). Parallelization was implemented using the MPI library MPICH. Computations were performed

on a Linux cluster with 48 Xeon processors at 2.67 GHz each, and 12 Gb total RAM plus an extra processor serving as the master node. The complete minimization process took around 1000 h of aggregated wall clock time. A single integration was about  $1\frac{1}{2}$  min. With optimal values of parameters, it took about 20 min (wall clock time) to compute a variational energy with relative accuracy  $10^{-7}$ .

## 5. Results

In table 1, we present the results for the ground state energy at interproton equilibrium distance of the  $\text{H}_3^+$  molecular ion obtained by different researchers using different methods. It can be seen that the Born–Oppenheimer ground state energy obtained using the trial function (3) is the most accurate (the lowest) energy obtained with a few parametric functions. In particular, the trial function (3) gives a lower energy than the energies obtained with the explicitly correlated functions based on both Gaussians in  $r_{12}$  [20] and linear in  $r_{12}$  [21], when a relatively small number of terms with nonlinear parameters is involved. The trial function (3) is more accurate than almost all(!) traditional CI calculations which were performed before 1971 (see [22]) even including the one with the largest set of 100 configurations [24]. In those CI calculations no explicit correlation was included. The variational energy obtained with (3) is even of comparable accuracy to the large CI calculations

<sup>3</sup> Almost all previous calculations were carried out for the same value of  $R_{\text{eq}}$ . It is justified by the fact that the minimum of the potential curve in  $R$  is very flat being characterized by a small curvature. Hence, for a given accuracy in energy the accuracy of localizing the position of the minimum is much lower (see table 1).



**Table 2.** The ground state energy of  $H_3^+$  at  $R_{\text{eq}} = 1.65$  au and the nonlinear variational parameters in  $(\text{au})^{-1}$  corresponding to the trial function (3), to the trial function (5) with parameters corresponding to  $\psi_0$  fixed and to (5) with ten optimized parameters.

$E$ (au)	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\gamma$	$A$	$\tilde{\alpha}$	$\tilde{\gamma}$
-1.340 3	-0.00353	0.18548	1.4245	1.0471	0.15082	0.58912	0.21632	-	-	-
-1.340 7			"					-0.03000	0.47517	0.76398
-1.341 6	-0.00294	0.21022	1.3849	1.0199	0.17103	0.59084	0.26044	-0.51154	0.59589	0.86229

**Table 3.** Expectation values (in au) for the  $H_3^+$  ion in its ground state obtained with the trial functions (3) and (5)<sup>(i,ii)</sup>. Corresponding results obtained with other methods are displayed for comparison. The coordinates  $x$ ,  $y$ ,  $z$  and  $r$  are measured from the centre of the equilateral triangle formed by protons.

Expectation value	Trial function (3)/(5) <sup>(i)</sup> /(5) <sup>(ii)</sup>	Others
$\langle r_{12} \rangle$	2.0032 2.0013 1.9931	
$\langle 1/r_{12} \rangle$	0.6315 0.6304 0.6302	0.59415 <sup>a</sup> 0.62636 <sup>c</sup>
$\langle 1/r_{1A} \rangle$	0.8548 0.8548 0.8549	0.85519 <sup>c</sup> 0.8553 <sup>c</sup>
$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle$	0.7711 0.7703 0.7666	0.75818 <sup>a</sup> 0.7595 <sup>b</sup> 0.75913 <sup>c</sup> 0.75968 <sup>d</sup> 0.7605 <sup>e</sup>
$\langle z^2 \rangle$	0.5399 0.5367 0.5337	0.54802 <sup>a</sup> 0.5451 <sup>b</sup> 0.54085 <sup>c</sup> 0.54179 <sup>d</sup> 0.5396 <sup>e</sup>
$\langle r^2 \rangle$	2.0822 2.0773 2.0669	2.06442 <sup>a</sup> 2.0640 <sup>b</sup> 2.05911 <sup>c</sup> 2.06114 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> [23] CI-43; <sup>b</sup> CI wavefunction (I) in [24]; <sup>c</sup> correlated Gaussian (unrestricted) wavefunction with 15 terms in [20]; <sup>d</sup> CI wavefunction in [26]; <sup>e</sup> CISD-R12 wavefunction with the 10s8p6d4f basis set in [21].

[23, 24]<sup>4</sup>. Table 2 shows the optimal values of the variational parameters in (3).

The list of major expectation values obtained with the trial function (3) and its comparison with results of other calculations is given in table 3. A reasonable agreement for the expectation values is observed. In particular, for the expectation values  $\langle 1/r_{1A} \rangle$ ,  $\langle x^2 \rangle$ ,  $\langle z^2 \rangle$  and  $\langle r^2 \rangle$  agreement within  $\sim 1\%$  with ours and all other calculations is observed, including ones obtained in the large CISD-R12 calculations [21]. Also, for the expectation value of  $\langle 1/r_{12} \rangle$  we have agreement to the first significant digit (s.d.) with the other calculations, and we are also in close agreement to the value obtained with the correlated Gaussian (unrestricted) wavefunction with 15 terms [20]. For the expectation values  $\langle 1/r_{1A} \rangle$  and  $\langle z^2 \rangle$  we observe agreement with the other

<sup>4</sup> For a list of 42 calculations of the ground state energy of  $H_3^+$  in the period 1938–1992 see [22], and for a list of selected *ab initio* calculations till 1995, see [4].

calculations to 3 and 2 s.d., respectively. These facts seem to indicate that the presented expectation values are very accurate, corroborating the quality of the trial function (3) which gives 2–3 s.d. correctly. It is worth noting that since there are no criteria about the accuracy of the obtained expectation values, we can only comment about the agreement of our result with those obtained by other approaches.

## 6. Conclusion

We presented a simple and compact 7-parametric variational trial function together with its possible natural generalization by addition of the Heitler–London (HL)-type function. This function already provides surprisingly accurate Born–Oppenheimer energy for the ground state of such a complicated molecular system as  $H_3^+$ . It is chosen following a criterion of physical adequacy which suggests taking the electronic correlation in the form  $\sim \exp(\gamma r_{12})$ , where  $\gamma$  is a variational parameter. The minimum energy is found to be  $E = -1.340\ 34$  au at an equilibrium interproton distance  $R = 1.65$  au. This result for the energy is the most accurate among the values obtained with several parametric trial functions. In particular, it is more accurate than the energies obtained with the explicitly correlated approaches of [21] (linear in  $r_{12}$ ) and that of [20] (Gaussian in  $r_{12}$ ), when a relatively small number of terms and nonlinear parameters are involved.

In the spirit of the approach presented in [6] (see also [5]), the trial function (3) can be modified by adding a similar function, in particular, one of Heitler–London type:

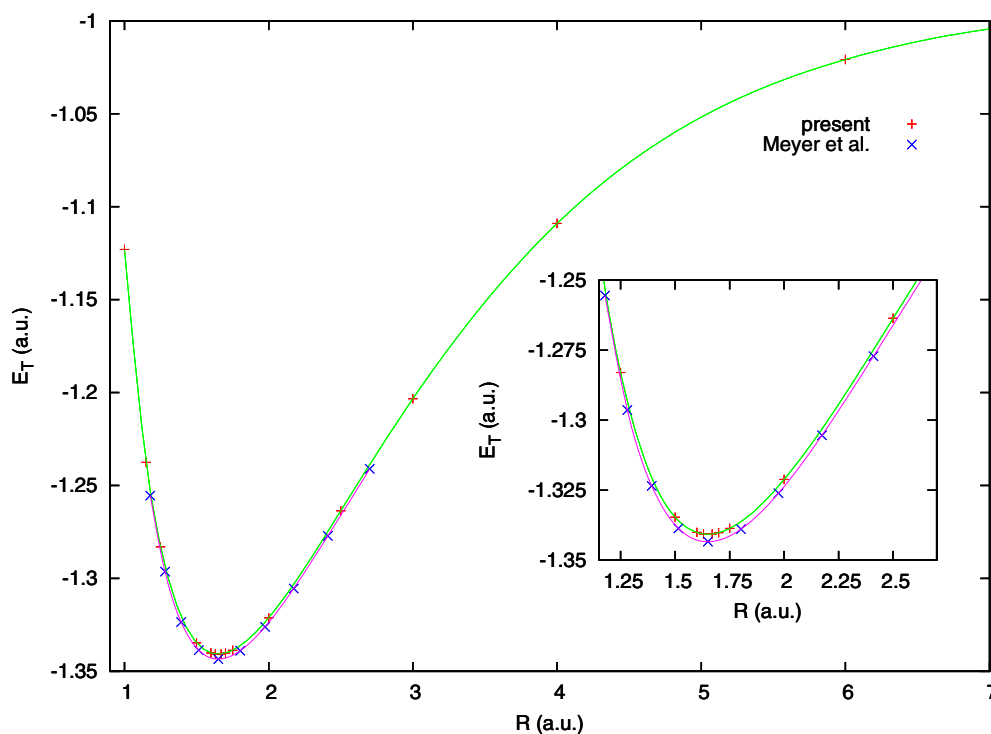
$$\psi_{\text{HL}} = e^{-\tilde{\alpha}(r_{1A}-r_{1B}-r_{1C}-r_{2A}-r_{2B}-r_{2C})+\tilde{\gamma}r_{12}}, \quad (4)$$

where  $\tilde{\alpha}$ ,  $\tilde{\gamma}$  are parameters. The function (4) alone gives a dominant contribution to small interproton distances. Taking a linear superposition with (3)

$$\Psi = \psi_0 + A \psi_{\text{HL}}, \quad (5)$$

and minimizing with respect to the parameters  $A$ ,  $\tilde{\alpha}$  and  $\tilde{\gamma}$  only (see table 2) gives an essential improvement in the energy (see table 1). In particular, this function, which contains (7 + 3) variational parameters, allows us to obtain a more accurate result for the energy than the one obtained in [24] within CI-STO with 100 configurations. In figure 2, the potential curve  $E$  versus  $R$  is presented. It is worth noting that for larger  $R$  the accuracy provided by a 10-parametric function increases. If at equilibrium ( $R = 1.65$  au) the difference in energy is  $\sim 2.4\text{E-}03$  au versus that obtained in [29] while for  $R = 2.700618$  au the difference is reduced to  $1.7\text{E-}03$  au.

Releasing all ten parameters in (5) (see table 2) we obtain a further improved result (see table 1), even though we are



**Figure 2.** Potential energy curve for the  $H_3^+$  ion in triangular equilateral configuration as a function of the triangle size  $R$  obtained with the (7+3) parameter ansatz (5). Results by Meyer *et al* obtained using CI 10s4p2d GTO basis [29] are shown for comparison.

still unable to reproduce the fourth significant figure in the energy. However, the obtained energy is among the 13 most accurate variational results ever calculated so far. It is slightly worse than the one obtained in [31] based on CI using the r12 method with 36 configurations. The expectation values in table 3 are gradually changed with the moves from one ansatz to another seemingly demonstrating a convergence. It seems evident that taking a linear superposition of two (or more) functions (3) instead of (5) will improve significantly the variational energies. This work is in progress and it will be published elsewhere. Without doubt, the trial functions (3), (5) can be used to study potential energy surfaces. It is worth emphasizing that the main virtue of functions (3), (5) is their compactness.

The function (3) can easily be modified for a study of spin-triplet states, as well as the low-lying states with non-vanishing magnetic quantum number. A generalization to more than two electron molecular systems also seems straightforward.

## Acknowledgments

This work was supported in part by PAPIIT grant IN115709 (Mexico). The authors are deeply thankful to D Turbina for the help with computer code design and for the creation of an optimal configuration of a 48-processor cluster used for this calculation. The authors are also obliged to E Palacios for his technical support with the cluster *Karen*. The second author is grateful to the University Program FENOMECA (UNAM, Mexico) for a support.

## References

- [1] Thomson J J 1912 *Phil. Mag.* **24** 209
- [2] Hylleraas E A 1929 *Z. Phys.* **54** 347–66
- [3] James H M and Coolidge A S 1933 *J. Chem. Phys.* **1** 825–35
- [4] Kutzelnigg W and Jaquet R 2006 *Phil. Trans. R. Soc. A* **364** 2855–76
- [5] Korobov V I 2002 *Phys. Rev. A* **66** 024501
- [6] Turbina A V and Guevara N L 2007 *Collect. Czech. Chem. C* **72** 164–70  
Turbina A V and Guevara N L 2006 arXiv:[physics/0606120](https://arxiv.org/abs/physics/0606120)
- [7] Oka T 2006 Introductory Remarks of the Conference ‘Physics, Chemistry and Astronomy of  $H_3^+$ ’, London UK (2006) *Phil. Trans. R. Soc. A* **364** 2847–53
- [8] Turbina A V, Guevara N L and López Vieyra J C 2007 *Phys. Rev. A* **75** 053408
- [9] Tennyson J 1995 *Rep. Prog. Phys.* **58** 421–76
- [10] Pavanello M and Adamowicz L 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 034104
- [11] Cencek W, Komasa J and Rychlewski J 1995 *Chem. Phys. Lett.* **246** 417–20
- [12] Turbina A V 1984 *Usp. Fiz. Nauk.* **144** 35  
Turbina A V 1984 *Sov. Phys.—Uspekhi* **27** 668 (Engl. Transl.)
- [13] Turbina A V 1987 *Yad. Fiz.* **46** 204  
Turbina A V 1987 *Sov. J. Nucl. Phys.* **46** 125 (Engl. Transl.)
- [14] Turbina A V and López Vieyra J C 2006 *Phys. Rep.* **424** 309–96
- [15] Turbina A V, López Vieyra J C and Guevara N L 2010 *Phys. Rev. A* **81** 042503
- [16] Levine I N 2000 *Quantum Chemistry* 5th edn (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall)
- [17] Leininger M L *et al* 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 9213
- [18] Klopper W, Manby F R, Ten-No S and Valeev E F 2006 *Int. Rev. Phys. Chem.* **25** 427–68
- [19] Genz A C and Malik A A 1980 *J. Comput. Appl. Math.* **6** 295–302

- [20] Salmon L and Poshusta R D 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 3497–503
- [21] Röhse R, Klopper W and Kutzelnigg W 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 8830–9
- [22] Anderson J B 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 3702–6
- [23] Duben A J and Lowe J P 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 4276–82
- [24] Kawaoka K and Borkman R F 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 4637–41
- [25] Csizmadia I G, Kari R E, Polanyi J C, Roach A C and Robb M A 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 6205–11
- [26] Carney G D and Porter R N 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 4251–64
- [27] Burton P G, Nagy-Felsobuki E Von, Doherty G and Hamilton M 1985 *Mol. Phys.* **55** 527–48
- [28] Dykstra C E, Gaylord A S, Gwinn W D, Swope W C and Schaefer H F 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 3951
- [29] Meyer W, Botschwina P and Burton P G 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 891–900
- [30] Alexander S A, Monkhurst H J, Roeland R and Szalewicz K 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 4230
- [31] Preiskorn A and Woznicki W 1982 *Chem. Phys. Lett.* **86** 369
- [32] Preiskorn A and Woznicki W 1984 *Mol. Phys.* **52** 1291
- [33] Urdaneta C, Largo-Cabrerizo A, Lievin J, Lie G C and Clementi E 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 2091
- [34] Frye D, Preiskorn A, Lie G C and Clementi E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 4948