



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado en Ciencias Físicas

El estado $1u$ del ión molecular H_2^+ en campos magnéticos

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
(FÍSICA)

P R E S E N T A:

Daniel Julián Nader

TUTOR:

DR. JUAN CARLOS LÓPEZ VIEYRA
(Instituto de Ciencias Nucleares - U.N.A.M)

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. ALEXANDER TURBINER ROSENBAUM
(Instituto de Ciencias Nucleares - U.N.A.M)

DR. DANY PIERRE PAGE ROLLINET
(Instituto de Astronomía - U.N.A.M)

México D.F. Julio 2015



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.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. La Física de Átomos y Moléculas en Campos Magnéticos . . .	1
1.2. Unidades Atómicas	5
2. El Método Variacional	7
2.1. Aspectos Básicos del Método Variacional	7
2.2. La Energía Variacional	10
2.3. Minimización Numérica	11
2.3.1. Estrategia de Minimización	12
2.4. Integración Numérica	13
2.4.1. Precisión Relativa de las Integraciones Numéricas . . .	14
2.4.2. Partición Manual del Dominio de Integración	14
2.5. Detalles del Cómputo Numérico	15
3. El Ión Molecular H_2^+ Libre de Campo	17
3.1. Antecedentes	17
3.2. Simetrías del Ión Molecular H_2^+	18
3.2.1. Separación en Coordenadas Elípticas	20
3.2.2. Soluciones Variacionales Aproximadas	21
4. El Ión H_2^+ en Campos Magnéticos Externos	23
4.1. Antecedentes	23

4.2.	El Ión H_2^+ en Campos Magnéticos Externos	25
4.3.	El Hamiltoniano	26
4.4.	Optimización del Vector Potencial	26
4.5.	Funciones de Prueba	28
4.5.1.	Función del tipo Heitler-London	29
4.5.2.	Función del tipo Hund-Milliken	30
4.5.3.	Función del tipo Guillemin-Zener	31
4.6.	Funciones de Prueba Mejoradas	32
4.6.1.	Funciones Heitler-London Mejoradas	34
4.6.2.	Funciones Hund-Mulliken Mejoradas	34
4.6.3.	Funciones Guillemin-Zener Mejoradas	35
4.7.	Función Variacional Completa	35
5.	Resultados	37
5.1.	El Estado $1u$ del Ión Molecular H_2^+ en Campos Magnéticos . .	37
5.1.1.	Configuraciones de Máxima Simetría: el Teorema de Hellman-Feynman	37
5.2.	Configuración Paralela $\theta = 0^\circ$	38
5.2.1.	Convergencia de los Resultados	41
5.2.2.	Estabilidad del Estado $1u$: Campo Crítico	41
5.2.3.	Niveles Vibracionales	44
5.2.4.	Distribución Electrónica	45
5.3.	Configuración Perpendicular $\theta = 90^\circ$	46
5.3.1.	Estabilidad del Estado $1u$	47
5.3.2.	Distribución Electrónica	48
5.4.	Configuraciones Inclinas	51
5.4.1.	Curvas E_T vs θ	51
5.4.2.	Superficie $E = E(R, \theta)$	55
6.	Conclusiones	59
A.	Apéndices	63
A.1.	Partícula Clásica en un Campo Magnético Externo	63
A.2.	Orbitales de Landau	65
A.3.	Orbitales de Landau II	67
A.4.	Parámetros Variacionales	70
A.5.	Niveles Vibracionales	71
A.5.1.	Energía Vibracional (Aproximación Armónica)	71

A.5.2. Energía Vibracional más Baja para el Estado $1u$ del Ión Molecular H_2^+	72
A.6. Comparación con Otros Estudios	74
A.6.1. Cálculos Recientes para el Estado $1u$ del Ión Molecular H_2^+	75

Agradecimientos

- En primer lugar me gustaría agradecer a mi asesor de tesis, el Dr. Juan Carlos López Vieyra, por su guía durante la realización de este trabajo. Agradecer también por su gran disposición para transmitirme conocimientos que van mucho más allá del ámbito académico, hábitos que seguramente me servirán durante toda mi vida, además de adentrarme en un área de investigación que me mantiene bastante interesado y me motiva a continuar con el doctorado. Todo mi agradecimiento y admiración para usted.
- De manera especial quiero agradecer al Dr. Alexander Turbiner, miembro de mi comité tutor, por sus valiosos comentarios y consejos, además de la confianza en brindarme el tema de la presente tesis.
- Al Dr. Dany Page, miembro de mi comité tutor, por atender siempre con amabilidad y responsabilidad a los requerimientos del comité tutor.
- A mis sinodales, el Dr. Héctor Medel, Dr. Sergio Lerma, Dr. Horacio Martínez Valencia y el Dr. Julio Herrera por sus muy valiosas observaciones que enriquecen esta tesis.
- A mis profesores de materias básicas durante la maestría: Doctores Pier Mello, Pablo Velasquez, Julio Martinell, Rolando Castillo y Sarira Sahu por sus enseñanzas que me llevaron a la aprobación de los exámenes predoctorales.
- Al personal de cómputo del ICN, en especial al mat. Enrique Palacios, por toda su ayuda en la parte técnica, ya que los estudios de esta tesis se pudieron realizar en menor tiempo de cómputo gracias a su trabajo. También agradecer al Dr. Alberto Guijosa, coordinador de la unidad de formación de servicios humanos del ICN, por otorgarme un cubículo.
- Quiero agradecer finalmente al Instituto de Ciencias Nucleares, por brindarme las facilidades para realizar este trabajo. En general a la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de concluir un posgrado en esta institución.

Especialmente quiero agradecer:

- A mis padres María Nader y Carlos Julián por su apoyo incondicional, por motivarme durante toda esta carrera de estudios que ha sido larga. Por mostrarse siempre orgullosos de mí, pero sobre todo gracias por quererme. A mis hermanos Carlos Mario y Mauricio porque aunque estemos lejos sé que siempre están cuidando al chamaquito. A mi ahijada Marlene, que aunque no sabe leer todavía, quiero que en un tiempo sepa que su padrino siempre piensa en ella con mucho cariño.
- A mi novia Tatiana (la revisora de ortografía de esta tesis), porque, al contrario de lo que muchos piensan, creo que trabajar enamorado para mí es más fácil. Gracias por ser mi compañía durante este tiempo de relación.
- En general a la familia Nader y la familia Julián. En especial a mi abuelita Alicia por su apoyo durante prácticamente toda mi vida. A mis abuelos Carlos y Nacha por su cariño.
- A mi roomie y amigo durante este tiempo Chino, también a mi amigo Miguel que me acompañaron durante toda la maestría. A mis amigos de la licenciatura Héctor, David y Agustín, no olvidar a Braulio, guayaba, Hamet y chispo.
- A los compañeros del grupo de investigación, Bruno Carballo y Juan Carlos del Valle, y a los Dres. Adrián Escobar y Horacio Olivares por las discusiones que contribuyeron al desarrollo de esta tesis.
- A los amigos del call center, por que es más fácil trabajar en un buen ambiente.

Prefacio

En 2012, se publicó en la revista *Science* un artículo (K. Lange et al.), en donde se sugiere que un tipo de enlace perpendicular paramagnético describe a la molécula H_2 en el estado triplete y la molécula He_2 en el estado singlete, para campos magnéticos intensos. Para poder confirmar esas hipótesis es necesario realizar estudios más detallados para sistemas moleculares diatómicos en presencia de campos magnéticos fuertes. Este trabajo de tesis está enfocado al estudio del sistema molecular Coulombiano H_2^+ en presencia de un campo magnético orientado arbitrariamente respecto del eje molecular. En particular, estamos interesados en el estudio de la existencia del primer estado excitado de paridad impar $1u$, que es apenas estable en ausencia de campo magnético externo. El estudio se realiza para campos magnéticos en el rango de intensidades $0 - 10$ a.u ($B = 1$ a.u. = 2.35×10^9 Gauss). En otras palabras, queremos estudiar la estabilidad del sistema ante el decaimiento $H_2^+ \rightarrow H + p$ y la configuración geométrica óptima para este estado como función del campo magnético. En este rango de campos magnéticos la aproximación no-relativista está justificada. Además, el sistema H_2^+ se estudia en la aproximación de Born-Oppenheimer de orden cero, en donde se considera que la masa de los protones (núcleos) es infinita y por lo tanto permanecen anclados en posiciones fijas en el espacio.

El estudio es realizado mediante el método variacional usando funciones de prueba físicas relevantes (consistentes con la física del sistema) propuestas por A. V. Turbiner and J. C. López Vieyra¹. Estas funciones de prueba consisten básicamente en productos de orbitales tipo Slater, para la parte de la interacción Coulombiana, multiplicados por orbitales de Landau del estado base para describir la parte de la interacción del electrón con el campo magnético. Para las configuraciones paralela y perpendicular se generalizaron las funciones de prueba usadas en la referencia mencionada, mediante la inclusión de un término extra (del tipo Guillemin-Zener), mientras que para inclinaciones intermedias del campo magnético respecto de la dirección del eje molecular, se mejoraron las funciones de prueba generalizando los orbitales de Landau para el caso en que la dirección del campo magnético no coincide con el eje z . Los resultados cualitativos que se obtuvieron son esencialmente los mismos que aquellos observados para campos más intensos: La configuración óptima se encuentra en el caso paralelo para el cual el sistema se vuelve más

¹Estos autores describen con detalle las funciones de prueba físicas en la referencia [1]

ligado y más compacto con un incremento del campo magnético (la energía de amarre crece y la distancia de equilibrio disminuye). Se encontró que el ión molecular H_2^+ en el estado $1u$ (paralelo al campo magnético) es estable en el rango de campos magnéticos $B \sim 0.0 - 6.6$ a.u. La energía de disociación más grande se observa para campos magnéticos $B \sim 1 - 2$ a.u. El pozo de potencial para estos campos magnéticos es suficientemente profundo para soportar al menos un estado vibracional. Esto constituye uno de los resultados principales del presente estudio. El hecho de constatar la estabilidad del estado $1u$ adquiere relevancia por la posibilidad de generar una línea de emisión en el espectro ultravioleta en la transición desde el estado excitado $1u$ al estado base $1g$. Esta probable línea de emisión podría ubicarse en el espectro de radiación de las estrellas enanas blancas, donde se manifiesta el rango de campos magnéticos que se estudian en esta tesis.

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. La Física de Átomos y Moléculas en Campos Magnéticos

El estudio de sistemas atómicos y moleculares en campos magnéticos intensos ha cobrado mucho interés en las últimas décadas. En particular, desde el descubrimiento de atmósferas de Helio en enanas blancas magnetizadas [2], y más recientemente, por el descubrimiento hecho por el observatorio de rayos-X Chandra en 2002 de dos características de absorción en ~ 0.7 KeV y $\sim 1,4$ keV en la radiación procedente de la superficie de la estrella de neutrones aislada 1E1207.4-5209 [3], que se caracteriza por tener un campo magnético enorme $B \gtrsim 10^{12}$ G. Este resultado se confirmó por el observatorio europeo de rayos-X XMM-Newton [4] (véase también [5]). La naturaleza del origen de estas líneas de absorción es todavía poco clara.

Para entender mejor el origen de las líneas de emisión provenientes de las enanas blancas se debe tomar en cuenta que la química en campos magnéticos fuertes puede ser muy diferente a la química tradicional. En presencia de campos magnéticos $B \gtrsim 10^{11}$ G, pudieran aparecer especies exóticas de moléculas que no existen sin campos magnéticos. Por ejemplo, se conocen los casos de sistemas Coulombianos formados por núcleos de Hidrógeno y/o Helio con uno o dos electrones (véase [1] y [6] respectivamente, y las referen-

cias allí citadas). La posible existencia de compuestos químicos inusuales se remonta a las predicciones de Ruderman [7, 8] quien sugirió que los campos magnéticos intensos pueden llevar a la formación de cadenas lineales neutras de Hidrógeno orientadas a lo largo de las líneas del campo magnético. Estas predicciones fueron motivadas por la probable existencia de campos enormes $B \sim 10^{12}$ G en las estrellas de neutrones. La existencia de campos magnéticos fuertes del orden $B \sim 10^{12-13}$ G en las estrellas de neutrones es actualmente algo bien establecido. Incluso hay indicaciones de que existen campos magnéticos aún mayores (del orden de $B \sim 10^{14-15}$ G) en los llamados magnetares [9].

Los estudios de átomos y moléculas en campos magnéticos fuertes se limitan principalmente a estudios teóricos de sistemas simples tradicionales como el átomo de Hidrógeno, el átomo de Helio, y las moléculas H_2^+ y H_2 y sus isotopólogos. Esto se debe principalmente a la complejidad técnica que presentan estos sistemas para su solución. Por ejemplo, aún en el caso del átomo de Hidrógeno en un campo magnético, la ecuación de Schrödinger no es separable. La mayoría de estudios se ha llevado a cabo en la llamada aproximación de Born-Oppenheimer, en donde los núcleos se suponen infinitamente masivos.

En casi todos los estudios de sistemas atómicos y moleculares, el campo magnético se asume uniforme y constante tanto en tiempo como en espacio. Las consideraciones no-relativistas basadas en el uso de la ecuación de Schrödinger son justificadas para los campos magnéticos $B \lesssim 4.414 \times 10^{13}$ G (el límite de Schwinger), aunque existen indicios de que esta aproximación es válida incluso por arriba de este límite ¹.

En campos magnéticos fuertes, el sistema Coulombiano más estudiado, después del átomo de Hidrógeno, es sin duda el ión molecular H_2^+ . La mayoría de los estudios de la molécula H_2^+ se han concentrado en el caso de la configuración paralela entre la dirección del campo magnético y el eje molecular [11–18], con excepción de la serie de artículos [19–22] en los que se realizó un estudio cuantitativo detallado del estado base y algunos estados excitados para el caso de inclinaciones arbitrarias del campo magnético. Como regla, en estos estudios el movimiento nuclear es separado de la parte electrónica usando la aproximación de Born-Oppenheimer de orden zero -

¹ En la referencia [10] se afirma que no existen cambios significativos cuando se incluye efectos relativistas, dentro del rango de validez de la aproximación adiabática.

1.1. LA FÍSICA DE ÁTOMOS Y MOLÉCULAS EN CAMPOS MAGNÉTICOS³

los protones son considerados de masa infinita ². Naturalmente, todas las partículas cargadas son siempre asumidas como puntuales, y la interacción entre el espín y el campo magnético es siempre descartada, ya que representa un término constante aditivo que sólo modifica el nivel de referencia de la energía total del sistema.

Para el caso del estado base $1g$ (de paridad par ante permutación de los protones), se sabe que -en las aproximaciones descritas- para campos $B \lesssim 10^{11}$ G, el sistema Coulombiano formado por dos protones y un electrón (ppe) tiene un mínimo bien pronunciado en la energía total para una distancia finita entre los protones, manifestando así la existencia del ión molecular H_2^+ . Sin embargo, para campos magnéticos $B \gtrsim 10^{11}$ G y grandes inclinaciones del eje molecular respecto de la dirección del campo, el mínimo desaparece y el ión H_2^+ no existe (ver Ref. [1] para más detalles). Recientemente se realizó un estudio detallado de la energía electrónica del ión molecular H_2^+ en campos magnéticos débiles con intensidades de hasta $B = 0.2$ a.u. (4.7×10^8 G) para el caso de orientaciones arbitrarias entre el campo magnético y el eje molecular. Se encontraron valores numéricos para la susceptibilidad magnética (para y diamagnética) y superficies de energía como función de (R, θ) bastante precisas en la aproximación de Born-Oppenheimer obtenidas con las funciones de prueba variacionales propuestas en la referencia [1]. Usando esas superficies se calcularon estados rotacionales y vibracionales para los isotopólogos H_2^+ and D_2^+ [23].

El caso del primer estado excitado $1u$ (de paridad impar ante permutación de los protones) ha sido menos estudiado. Usualmente se considera que este estado es puramente repulsivo en ausencia de un campo magnético. Sin embargo, se sabe que, aun en ausencia de campo magnético, existe un mínimo en la curva de energía total de este estado para una distancia internuclear finita $R \sim 12 - 13$ a.u., ligeramente profundo pero estable [24]. Si se considera un campo magnético fuerte $B \lesssim 4.414 \times 10^{13}$ G el estado $1u$ comienza a desarrollar un mínimo más profundo en la energía total, sin embargo, no es estable ante el decaimiento $H_2^+ \rightarrow H + p$. De manera similar al caso del estado base, tanto la energía total como la energía de amarre crecen con un incremento del campo magnético mientras que la distancia de equilibrio decrece. La precisión de los cálculos previos [1] no permitían hacer

²Correcciones debidas al movimiento del centro de masa y su correspondiente acoplamiento con la parte electrónica fueron incluidos en los estados de baja energía en la referencia [19]

conclusiones sobre la estabilidad del sistema con respecto de disociación y los efectos del movimiento de los núcleos. Para mejorar la precisión de los cálculos realizado en [1] se incluyó un término adicional en la función de prueba y se generalizó la parte de los orbitales de Landau que describen la interacción del campo magnético con el electrón. Con estas funciones variacionales mejoradas se concluye que el estado $1u$ es estable ante disociación en un rango de campos magnéticos externos, como veremos más adelante. De hecho, los cálculos indican que dicho rango de estabilidad del estado $1u$ en rango de campos magnéticos comprende entre valores $B \sim 0.0 - 6.6$ a.u.

Dado que el estudio de esta tesis corresponde al estado $1u$ del ión H_2^+ resulta necesario definir dos tipos de energías para caracterizar y confirmar su estabilidad: la energía de amarre y la energía de disociación. La energía de amarre es la diferencia de energías del sistema separado (electrón libre en el campo) y la energía total del ión H_2^+

$$E_b = E_e - E_{H_2^+}, \quad (1.1)$$

mientras que la energía de disociación es la diferencia de energías del decaimiento $H + p$ y la energía total del ión H_2^+

$$E_d = E_H - E_{H_2^+}. \quad (1.2)$$

La configuración más estable para el estado base del ión H_2^+ (con energía total mínima) siempre corresponde al caso en que los protones están situados a lo largo de la dirección del campo magnético (configuración paralela). Cuando el campo magnético crece en intensidad el ión H_2^+ se vuelve más fuertemente ligado y más compacto, adicionalmente el patrón de la densidad electrónica evoluciona de tener dos picos centrados alrededor de los protones, hasta una configuración de un solo pico. El dominio de inclinaciones en donde el estado base del ión H_2^+ existe se reduce con el campo magnético hasta llegar a $0^\circ - 25^\circ$ para un campo $B = 4.414 \times 10^{13}$ G (límite relativista). En el estudio del estado base $1g$ se aplicó el método variacional con funciones de prueba elegidas con criterios de adecuación física. Además, se le dio un énfasis particular a la elección de norma para el campo magnético considerando dicha elección de norma de forma variacional (fijado de norma óptimo [1]).

1.2. Unidades Atómicas

Existe una forma natural de elegir un sistema de unidades para los sistemas cuánticos (microscópicos). A este sistema se le denomina unidades atómicas (a.u. por sus siglas en inglés). Por definición los valores numéricos de las siguientes constantes físicas fundamentales toman un valor unitario

- Masa del electrón m_e
- Carga elemental del electrón e
- Constante de Planck reducida $\hbar = h/(2\pi)$
- Constante de Coulomb $1/(4\pi\epsilon_0)$

En unidades atómicas el operador Hamiltoniano de un electrón sujeto a la acción de un potencial V , *i.e.* $\hat{H} = \hat{p}^2/2m_e + V$, toma la forma

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V,$$

y a la unidad atómica de energía se le denomina Hartree³ o *unidad atómica de energía* (a.u.) y es equivalente a 27.2 eV , el doble de la energía de ionización del átomo de Hidrógeno. También existe una unidad atómica del campo magnético equivalente a $2.35 \times 10^9 \text{ G}$, esta unidad es bastante recurrida en los resultados de esta tesis⁴. A lo largo de este trabajo usaremos siempre el sistema de unidades atómicas con excepción de casos donde se mencione lo contrario.

³En unidades atómicas la energía de ionización del átomo de Hidrógeno es $E_1^H = 1/2 \text{ Hartree}$, también denominada Rydberg.

⁴El origen de la unidad atómica de campo magnético se describe en el Apéndice A.2

CAPÍTULO 2

El Método Variacional

La ecuación de Schrödinger es exactamente soluble para un número muy reducido de potenciales, es por ello que distintos métodos de aproximación juegan un papel importante en la mecánica cuántica. El método variacional es el único método de aproximación confiable para estudiar problemas apenas más complicados que los problemas triviales y exactamente solubles.

El método variacional es ampliamente usado para resolver sistemas atómicos y moleculares. En el caso particular de la molécula H_2^+ se tienen dos tipos de potenciales que por separado son exactamente solubles: el potencial Coulombiano y el magnético (orbitales de Landau). Las soluciones exactas de los potenciales por separado sirven como guía para proponer una función de prueba adecuada que conlleve a la obtención de energías aproximadas con buena precisión. En este capítulo se mencionan algunos aspectos básicos del método variacional y una breve descripción sobre el proceso numérico de minimización.

2.1. Aspectos Básicos del Método Variacional

Cualquier sistema físico a nivel cuántico está descrito por su Hamiltoniano \hat{H} . El funcional de la energía variacional se construye como el valor

esperado del Hamiltoniano usando una función de onda arbitraria ψ . En la práctica, se propone una función de prueba que depende de un cierto número de parámetros (parámetros variacionales $\alpha_1 \dots \alpha_n$) $\psi = \psi(\alpha_1 \dots \alpha_n)$

$$\varepsilon[\psi(\vec{r})] = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\vec{r}}{\int \psi^* \psi d\vec{r}}. \quad (2.1)$$

Este funcional de energía tiene claramente dimensiones de energía para toda función ψ normalizable. La función ψ se propone en casos donde la ecuación de Schrödinger no es exactamente soluble y la función propia del Hamiltoniano no se conoce. Es por eso que una elección adecuada de la función de onda junto con los parámetros que contiene produce una energía aproximada a la energía exacta con bastante precisión. Existe un principio (Principio Variacional) que establece que el mínimo del funcional 2.1, cuyo Hamiltoniano es \hat{H} , corresponde al estado base de energía del sistema

$$E_0 = \varepsilon[\psi(\vec{r})] = \min_{\{\psi\}} \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\vec{r}}{\int \psi^* \psi d\vec{r}}. \quad (2.2)$$

La función ψ que minimiza este funcional satisface la ecuación de Schrödinger, pues es precisamente esta ecuación la que corresponde a las ecuaciones de Euler-Lagrange del problema variacional. Por lo anterior, el método variacional garantiza que la energía aproximada se acerca a la energía exacta por arriba, ya que se cumple el Principio Variacional, y por lo tanto, la energía exacta representa una cota inferior a la energía variacional

$$\varepsilon(\psi) \geq E_0, \quad (2.3)$$

el problema se reduce entonces a un problema de cálculo para encontrar el mínimo del funcional de energía como función de los parámetros $\{\alpha\}$.

Teorema

Sea \hat{H} el Hamiltoniano de un sistema, entonces el funcional de energía es minimizado cuando ψ es la función propia exacta del estado base de la ecuación de Schrödinger.

Prueba

Sea ψ una función de prueba variacional de cuadrado integrable y normalizada a la unidad. Considerando el Hamiltoniano \hat{H} , junto con el conjunto completo de sus funciones y valores propios, es decir

$$\hat{H} \phi_n = E_n \phi_n, \quad n = 1, 2 \dots \infty \quad (2.4)$$

la función de prueba ψ puede ser escrita como una combinación lineal de las funciones propias del Hamiltoniano

$$\psi = \sum_n C_n \phi_n. \quad (2.5)$$

Con la expresión (2.5), el funcional (2.1) resulta

$$\begin{aligned} \int \psi \hat{H} \psi d\vec{r} &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m \int \phi_n^* \hat{H} \phi_m d\vec{r} \\ &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m E_m \int \phi_n^* \phi_m d\vec{r} \\ &= \sum_n |C_n|^2 E_n. \end{aligned}$$

Ordenando los valores propios del Hamiltoniano, $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$, se tiene que $(E_n - E_0) \geq 0$, por lo que la expresión anterior se escribe como

$$\sum_n E_0 |C_n|^2 + \sum_n |C_n|^2 (E_n - E_0) \geq E_0 \sum_n |C_n|^2.$$

De la condición de normalizabilidad $\int \phi^* \phi d\vec{r} = 1$ se sabe que $\sum_n |C_n|^2 = 1$, y por lo tanto

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\vec{r} \geq E_0, \quad (2.6)$$

es decir, el mínimo del funcional de energía variacional es siempre mayor que la energía exacta y sólo son iguales en caso que la función de prueba sea solución exacta del Hamiltoniano.

Este teorema resulta importante en esta tesis ya que se propone una nueva función de prueba con el objetivo de mejorar la precisión de la energía del estado $1u^1$ del ión molecular H_2^+ reportada en [1] y eso se consigue justo cuando la energía variacional obtenida con esta nueva función es menor que la energía previamente reportada.

¹La nueva función de prueba también podría aplicarse en el caso del estado base.

2.2. La Energía Variacional

El funcional de energía variacional se calcula como el valor esperado del Hamiltoniano del sistema usando una función de prueba tal como lo muestra la ec. (2.1). El Hamiltoniano del sistema consta de un término cinético y un término de potencial que, en unidades atómicas, toma la forma

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V.$$

Entonces el funcional de la energía se puede escribir como

$$\varepsilon_{var} = \frac{\int \psi^* (-\frac{1}{2}\nabla^2 + V)\psi d\vec{r}}{\int \psi^*\psi d\vec{r}}, \quad (2.7)$$

o bien

$$\varepsilon_{var} = \frac{\int \psi^* (-V_p + V)\psi d\vec{r}}{\int \psi^*\psi d\vec{r}} \quad (2.8)$$

si se define el potencial asociado a la función de prueba como

$$V_p = \frac{\frac{1}{2}\nabla^2\psi}{\psi}. \quad (2.9)$$

El potencial asociado a la función de prueba representa un potencial para el cual la función de prueba es solución exacta de la ecuación de Schrödinger correspondiente, ya que se cumple

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_p\right)\psi = 0. \quad (2.10)$$

La guía principal para elegir funciones de prueba adecuadas es buscar aquellas cuyos potenciales asociados se parezcan al potencial original en casos límite (cerca de las singularidades de Coulomb, o para distancias grandes en donde el comportamiento de oscilador armónico de los niveles de Landau domina). En ocasiones a este criterio para seleccionar funciones de prueba se le llama argumento de relevancia física (ver [25-27]).

La función ψ depende de parámetros $\{\alpha\}$ (parámetros variacionales) que se optimizan de tal manera que minimicen el valor de la energía variacional.

La energía total E_T del sistema es aproximada precisamente por el mínimo de la energía variacional

$$E_T = \min_{\{\alpha_1, \alpha_2, \dots\}} \frac{\int \psi^* (-V_p + V) \psi d\vec{r}}{\int \psi^* \psi d\vec{r}}. \quad (2.11)$$

En casos simples, la función variacional propuesta puede llevar a una minimización analítica, pero en la mayoría de los casos se tiene que recurrir a métodos aproximados de minimización numérica. Por otra parte, si la función de prueba se propone como una combinación lineal de funciones²

$$\psi = \sum_i A_i \psi_i \quad (2.12)$$

en donde los coeficientes lineales $\{A_i\}$ también son considerados parámetros variacionales³, a cada Ansatz ψ_i le corresponde un potencial asociado V_{p_i} , y entonces la energía variacional toma la forma

$$\varepsilon_{var} = \frac{\int \psi^* (V\psi - \sum_i A_i V_{p_i} \psi_i) d\vec{r}}{\int \psi^* \psi d\vec{r}}, \quad (2.13)$$

y nuevamente los parámetros variacionales se optimizan de manera que minimizan la energía variacional. La energía total del sistema se aproxima por el mínimo de la energía variacional

$$E_t = \min_{\{A_1, A_2, \dots, \alpha_1, \alpha_2, \dots\}} \frac{\int \psi^* (V\psi - \sum_i A_i V_{p_i} \psi_i) d\vec{r}}{\int \psi^* \psi d\vec{r}}. \quad (2.14)$$

Una función de este tipo contiene muchos parámetros variacionales, por lo que requiere una minimización numérica para obtener la energía aproximada. El método de minimización numérico utilizado en el presente trabajo se describe en la siguiente subsección.

2.3. Minimización Numérica

En el presente trabajo se utilizaron tres programas para calcular la energía variacional del estado $1u$ del ión molecular H_2^+ . Los programas de cómputo

²Usualmente cada una de estas funciones representa un Ansatz (función de prueba en alemán) que describe diferentes situaciones físicas como se describe más adelante.

³Los parámetros $\{A_i\}$ de la combinación lineal son parámetros lineales mientras que los parámetros $\{\alpha_i\}$ que contiene cada función de prueba son parámetros no-lineales.

fueron diseñados en lenguaje FORTRAN y se denominaron, `h2+3Ansatzv2.f`, `h2+vgc_1uV3.f` y `h2+new.f`, correspondientes a la configuración paralela, configuraciones inclinadas y configuraciones inclinadas utilizando la nueva propuesta de Ansatz (descrita más adelante). Cada programa usa la rutina de minimización MINUIT [28] de la biblioteca CERN-LIB. Esta rutina de minimización usa diferentes métodos de minimización. El método que usamos en este trabajo es un método basado en gradientes (MIGRAD).

Para realizar los cálculos se elige un valor semilla adecuado del parámetro R (distancia internuclear), tomado de la literatura o haciendo una extrapolación entre sus valores, específicamente de [1], y se otorgan valores iniciales consistentes para los demás parámetros variacionales, usualmente aquellos valores para los cuales los potenciales asociados reproducen exactamente los potenciales originales⁴, y se minimiza la energía, dándole libertad a los parámetros variacionales de moverse en intervalos adecuados.

El programa de minimización se encarga de buscar la configuración de parámetros óptima que minimiza la energía variacional (2.7) del primer estado excitado $1u$.

El rango de libertad de los parámetros variacionales se considera hasta donde la función de prueba sea normalizable.

2.3.1. Estrategia de Minimización

MINUIT cuenta con la opción de minimizar en diferente orden, es decir, fijar algunos parámetros mientras que otros se liberan. A este orden de minimizar se le llama “estrategia de minimización”. Una minimización directa, en general no conduce a la mejor energía, por lo que una estrategia de minimización adecuada resulta importante en el cálculo.

El primer parámetro que se minimiza es la distancia internuclear R mientras se fijan todos los demás parámetros. Esto se debe a que la dependencia en este parámetro es la principal dependencia en la función de prueba. Posteriormente se minimiza cada término en la combinación lineal de los diferentes Ansätze, uno por uno, fijando los demás y liberando los parámetros no-lineales correspondientes. Es conveniente comenzar minimizando la función de onda que reproduce la mejor energía individualmente, en nuestro caso esto corresponde al Ansatz de tipo Guillemin-Zener por ser la función más

⁴Los potenciales asociados describen los potenciales originales cerca de las singularidades y términos adicionales que usualmente son subdominantes cerca de esas singularidades.

general considerada. Finalmente se liberan todos los parámetros y se obtiene la mejor energía. Es importante mencionar que si se toma una función de prueba como combinación lineal de varios Ansätze, los parámetros lineales $\{A\}$ nunca se deben fijar, ya que la mejor energía en cada caso se obtiene en la combinación lineal óptima entre todas las Ansätze.

Los valores de los parámetros obtenidos en una minimización para un campo magnético y orientación dados se usan como semilla (valores iniciales) de los parámetros correspondientes a la minimización para valores diferentes (pero cercanos) del campo magnético y/o la orientación. Esto se hace porque suponemos que de manera natural los parámetros variacionales son funciones suaves del campo y de la orientación. Esto de hecho se comprueba a posteriori. En ocasiones, los parámetros variacionales sufren cambios grandes en algún paso de la minimización. Esto significa que hubo un cambio en la configuración física. Cuando esto ocurre, retrocedemos a los valores previos del campo y/u orientación para verificar que este cambio en la configuración describe mejor la situación física. Usualmente esto ocurre cuando el programa de minimización nos ha conducido a un mínimo local del cual es difícil salir, y normalmente cambiando el campo magnético tiene el efecto de sacar al sistema del mínimo local. En la práctica esto significa que se tienen que llevar a cabo varias minimizaciones hasta conseguir una configuración estable.

2.4. Integración Numérica

Para las integrales numéricas multidimensionales de la energía variacional (2.7) se utiliza la rutina D01FCF de la biblioteca NAG-LIB que está basada en un algoritmo adaptivo descrito por Genz y Malik (1980) y Berntsen, Espelid y Genz, en las referencias [29, 30]. Esta rutina particiona el dominio de integración recursivamente en subdominios más pequeños, aplicando la misma regla de cuadratura multidimensional (cubatura) a cada uno de los subdominios hasta que se consigue la convergencia en la integración.

En principio, en los métodos variacionales se deben realizar las integraciones sobre todo el espacio de configuración. Por ejemplo, en el caso de una partícula en coordenadas cilíndricas $z \in (-\infty, \infty)$, $\rho \in (0, \infty)$ y $\phi \in (0, 2\pi)$. Sin embargo, numéricamente no es posible integrar en todo el espacio, es por eso que se define un intervalo finito que sea suficiente para las condiciones del sistema y que garantice la precisión requerida. Aunque existen transformaciones de coordenadas que mapean intervalos infinitos a intervalos finitos,

estas transformaciones son no-lineales y en general conducen a una pérdida de precisión. Por eso preferimos integrar sobre dominios finitos que sean suficientemente grandes.

2.4.1. Precisión Relativa de las Integraciones Numéricas

El dominio de integración se elige de acuerdo a ciertos límites inferior y superior de modo que cuando se usa el doble de este intervalo la diferencia del resultado de la integral es $\sim 10^{-9}$ comparado con resultado en el intervalo elegido, lo cual es más que suficiente en la aproximación de Born-Oppenheimer.

La rutina D01FCF cuenta con una bandera llamada ifail que indica si la precisión requerida fue alcanzada en cada subintervalo de integración.

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

$$\frac{E_{num/den}(\text{intervalo de integracion adyacente})}{E_{num/den}(\text{intervalo de integracion principal})} \sim 10^{-9}.$$

Es importante enfatizar la precisión relativa alcanzada ya que en general se obtienen energías totales del ión molecular H_2^+ débilmente ligadas (energías de disociación muy pequeñas), y por lo tanto la precisión juega un papel importante para determinar los dígitos confiables de la energía variacional que nos permitan hacer afirmaciones sobre la estabilidad del sistema.

2.4.2. Partición Manual del Dominio de Integración

Para garantizar una alta precisión en las integraciones numéricas, a su vez, el intervalo de integración total puede ser dividido en subintervalos de acuerdo a la distribución de probabilidad correspondiente a la función de onda propuesta a lo largo de cada coordenada. Es decir, siguiendo el perfil del integrando a lo largo de cada dirección. En especial en este trabajo se subdividió el intervalo en cada coordenada en tres subintervalos por cada pico en la distribución de probabilidad, cumpliendo con una proporción de 3 a 1 alrededor del pico central. Esta prescripción usualmente conduce a una partición

adecuada y estable. Es decir, que si cambiamos ligeramente la subdivisión, y/o los límites de integración globales, los resultados de la integración son estables dentro de la precisión requerida para la energía variacional. Usualmente la precisión relativa que requerimos para la energía variacional (que es la razón de dos integrales) es $\sim 10^{-6}$.

2.5. Detalles del Cómputo Numérico

Para llevar a cabo los cálculos numéricos de la energía variacional se diseñaron tres programas de cómputo escritos en lenguaje Fortran. El primero de ellos es un programa especial para el estudio de la configuración paralela. En este caso el sistema H_2^+ en un campo paralelo al eje molecular, tiene simetría azimutal (la componente z del momento angular se conserva) y las integraciones numéricas son de dos dimensiones. Esto permite obtener una mayor precisión en las energías que en casos inclinados. Para casos inclinados se usó una versión adaptada del programa usado para obtener los resultados de la referencia [1]. Dicha adaptación consistió principalmente en la adición de un segundo Ansatz del tipo Guillemin-Zener. El tercer programa se diseñó específicamente para el cálculo de la energía variacional correspondiente a la función de prueba mejorada. En los programas para estudiar los casos inclinados, en donde se pierde la simetría azimutal, las integraciones numéricas son en tres dimensiones y los tiempos de cómputo por cada minimización aumentan.

Los cálculos fueron realizados en el cluster *karen* del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, el cual cuenta con 136 procesadores en su mayoría Intel Xeon(R) CPU, a 2.7 GHz. Para generar los códigos ejecutables se usaron los compiladores Fortran de Intel (*ifort*) y *gnu-fortran* (*gfortran*) y se comparó el desempeño de cada uno. Estas facilidades permiten correr varios programas a la vez, acelerando los cálculos de manera considerable. Cada minimización con estrategias (fijando y liberando diferentes parámetros variacionales) tomaba entre una y dos horas usando precisiones de E-06 en los casos inclinados, y E-09 en el caso paralelo. Al final de cada minimización los resultados fueron revisados con precisiones mayores para estimar la precisión real obtenida (número de dígitos estables en la energía variacional).

CAPÍTULO 3

El Ión Molecular H_2^+ Libre de Campo

3.1. Antecedentes

El ión molecular H_2^+ es el sistema molecular más simple que existe. De hecho, fue el primer sistema molecular que se estudió después de la creación de la mecánica cuántica en los años 30 del siglo XX. Este sistema está compuesto por dos protones con carga positiva y un electrón con carga negativa. Se puede formar en el proceso de ionización de una molécula neutra de Hidrógeno. El estudio de este sistema es de interés fundamental ya que se puede resolver la ecuación de Schrödinger con muy alta precisión de manera relativamente sencilla debido a la ausencia de repulsión electrón-electrón (correlación electrónica). En la literatura científica existe una gran cantidad de estudios dedicados a este sistema fundamental, desde el primer análisis usando coordenadas elípticas y métodos numéricos publicado por Burrau en 1927 [31] hasta la fecha.

Sin embargo, apenas cinco décadas después se llevó a cabo el primer estudio cuantitativo del ión H_2^+ en un campo magnético intenso y constante [11] (veáse [32], y también [12]). Una de las razones de esto es la alta complejidad técnica del problema, que tiene su origen, en particular, en la no-separabilidad de variables, además de la naturaleza débilmente ligada del estado base (la energía de amarre es mucho menor que la energía total). Por lo general, la

relación de la energía de enlace a la energía del electrón no amarrado en un campo magnético es $\sim 10^{-3}$ para campos entre $10^9 < B < 4 \times 10^{13}$ G. Sin embargo, es bien sabido que entre los dos sistemas de un electrón que son estables en ausencia de campos magnéticos, -el átomo de Hidrógeno y el ión molecular H_2^+ - el último es más estable. Esta propiedad se mantiene aun en presencia de un campo magnético constante hasta $B \gtrsim 10^{13}$ G. ¹

3.2. Simetrías del Ión Molecular H_2^+

El primer análisis del estado base del ión molecular H_2^+ usando coordenadas elípticas y métodos numéricos fue publicado por Burrau en 1927 [31]. Para diferentes distancias internucleares Burrau calculó la energía del estado base (para el cual la función de onda no tiene ceros) y encontró que la energía total tiene un mínimo para una distancia internuclear de 2.0 ± 0.1 radios de Bohr. El correspondiente valor mínimo de la energía fue de 1.204 ± 0.002 veces la energía del estado base del átomo de Hidrógeno (la cual es igual a 1 Rydberg = 0.5 Hartrees negativo).

Como preámbulo para el estudio del ión molecular H_2^+ en campos magnéticos, es conveniente repasar algunos aspectos de la solución para el caso sin campo magnético. Como primer paso en la solución de la ecuación de Schrödinger tenemos que analizar las simetrías del problema que nos dan una clasificación de las soluciones (niveles de energía y funciones propias) a través de los números cuánticos correspondientes. La molécula diatómica H_2^+ presenta ciertas simetrías. Una de ellas es la conservación del momento angular en la dirección paralela al eje molecular. En este caso se elige el eje z paralelo al eje molecular, tal como se aprecia en la Figura 3.1.

Aquí podemos mencionar que el momento angular total no se conserva a diferencia del caso de los sistemas con una fuerza central, tal es el caso del átomo de Hidrógeno. Otra de las simetrías de la molécula H_2^+ es la simetría de espejo. Si se considera una reflexión en cualquier plano que atraviesa el eje internuclear, el Hamiltoniano se mantiene invariante. Si se realiza tal reflexión, el estado no es idéntico al estado inicial porque el momento angular sobre el eje de rotación cambia de signo, sin embargo, la energía se mantiene invariante. En general, en el caso de una molécula que consiste

¹ Apartir de este valor el ión exótico ion H_3^{2+} surge como el sistema de un electrón más fuertemente ligado [1].

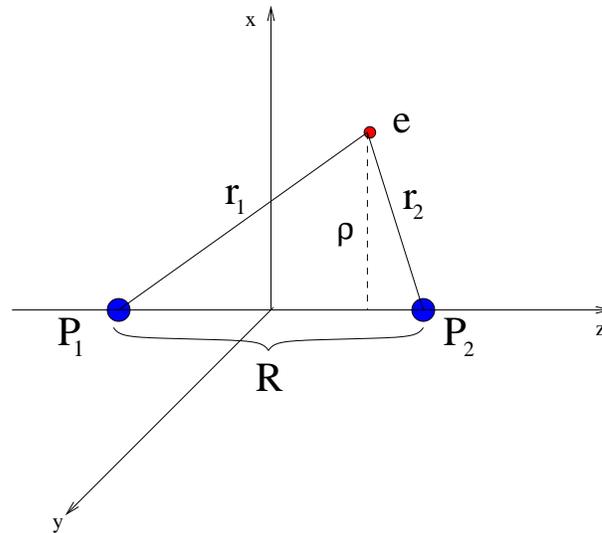


Figura 3.1: Muestra la geometría del ión H_2^+ en el espacio libre de campo. Los protones están situados sobre el eje z a una distancia R entre sí. El punto medio del eje molecular es elegido como origen de coordenadas.

en dos núcleos idénticos, aparece una simetría adicional. Una molécula con dos núcleos idénticos tiene un punto de simetría en medio de la línea que los separa (usualmente este punto se toma como el origen). Por lo tanto, el Hamiltoniano debe ser invariante con respecto a los cambios de signo simultáneos de las coordenadas del electrón (las coordenadas de los núcleos se asumen constantes). Mientras el operador de esta transformación también conmute con el momento angular, se pueden clasificar los estados de acuerdo a su paridad: pares (g) e impares (u) de acuerdo a si cambia o no el signo de su función de onda cuando se intercambian las posiciones fijas de los protones. Una de las aproximaciones más recurrentes es la llamada aproximación de Born-Oppenheimer que consiste en considerar los núcleos fijos en ciertas posiciones, ya que su masa es del orden ~ 2000 veces más grande que la del electrón, lo que implica que el movimiento de los protones es despreciable si se compara con la velocidad del electrón. En esta aproximación la energía total de la molécula es la energía total del electrón y es función sólo de la distancia internuclear R .

3.2.1. Separación en Coordenadas Elípticas

La ecuación de Schrödinger para un electrón en la molécula H_2^+ sin dependencia de la distancia internuclear es

$$-\nabla^2\Psi - \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2}\right)\Psi = 2E\Psi \quad (3.1)$$

en Rydbergs. El sistema se ajusta a una descripción en coordenadas elípticas ε y η definidas por

$$\varepsilon = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad \eta = \frac{r_2 - r_1}{R} \quad 1 \leq \varepsilon \leq \infty, -1 \leq \eta \leq 1 \quad (3.2)$$

y la tercera coordenada para completar el espacio es el ángulo de rotación ϕ alrededor del eje que conecta a los dos núcleos. El Laplaciano en estas coordenadas es

$$\begin{aligned} \nabla^2 = & \frac{4}{R^2(\varepsilon^2 - \eta^2)} \left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon}(\varepsilon^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial}{\partial \eta}(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \\ & + \frac{1}{R^2(\varepsilon^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \end{aligned}$$

Para intentar separar las variable se propone una solución factorizada de la forma

$$\Psi = X(\varepsilon)Y(\eta)e^{i\lambda\phi}, \quad (3.3)$$

en donde λ es el número cuántico magnético asociado con la conservación de la componente $\hat{L}_z = -i\frac{\partial}{\partial \phi}$ del momento angular del electrón, con esto se obtienen las ecuaciones diferenciales para X y Y

$$\frac{d}{d\varepsilon} \left((\varepsilon^2 - 1) \frac{dX}{d\varepsilon} \right) + \left(\frac{1}{2}ER^2\varepsilon^2 + 2R\varepsilon + A - \frac{\lambda^2}{(\varepsilon^2 - 1)} \right) X = 0, \quad (3.4)$$

$$\frac{d}{d\eta} \left((1 - \eta^2) \frac{dY}{d\eta} \right) + \left(-\frac{1}{2}ER^2\eta^2 - A - \frac{\lambda^2}{(1 - \eta^2)} \right) Y = 0, \quad (3.5)$$

en donde A es el parámetro de separación. El punto importante a destacar de este ejemplo simple de la molécula H_2^+ es que la ecuación de Schrödinger es separable en estas coordenadas elípticas, sin embargo, no existe una solución analítica para las ecuaciones (3.4) y (3.5), por lo que la solución de estas ecuaciones mediante métodos de aproximación representa un tema de investigación que permanece abierto.

3.2.2. Soluciones Variacionales Aproximadas

Una propuesta natural para resolver aproximadamente las ecuaciones (3.4-3.5) se basa en el método variacional usando funciones de prueba diseñadas de manera consistente con la física del problema. Recientemente, usando una combinación de la expansión WKB a distancias grandes y la Teoría de Perturbaciones a distancias pequeñas, el análisis de estas ecuaciones condujo a una forma compacta de las funciones propias variacionales que proporcionan energías con 10 dígitos significativos para distancias internucleares $R \in [0, 50]$ (ver referencia [33]). En particular, en [33] se encontró que el comportamiento de la solución $Y(\eta)$ para η “grande”, es consistente con el comportamiento de la función de Hund-Mulliken (que simula la interacción incoherente del electrón con los centros cargados) para ambos estados $1\sigma_g$ (de paridad +) y $1\sigma_u$ (de paridad -)

$$\Psi_{HM}^{(\pm)} = e^{-2\alpha_2 r_1} \pm e^{-2\alpha_2 r_2} = 2e^{-\alpha_2 R\xi} \begin{bmatrix} \cosh(\alpha_2 R\eta) \\ \sinh(\alpha_2 R\eta) \end{bmatrix}, \quad (3.6)$$

que describe el comportamiento para R grande, y similarmente es consistente con la función de Guillemin-Zener (que simula la interacción coherente del electrón con los centros cargados)

$$\Psi_{GZ}^{(\pm)} = e^{-2\alpha_3 r_1 - 2\alpha_4 r_2} \pm e^{-2\alpha_3 r_2 - 2\alpha_4 r_1} = 2e^{-(\alpha_3 + \alpha_4)R\xi} \begin{bmatrix} \cosh((\alpha_3 - \alpha_4)R\eta) \\ \sinh((\alpha_3 - \alpha_4)R\eta) \end{bmatrix}, \quad (3.7)$$

que describe el comportamiento del sistema para R pequeñas. La solución más general encontrada en [33] contiene las aproximaciones de Hund-Mulliken y Guillemin-Zener como casos límite.

Todos los estudios mencionados sobre el ión molecular H_2^+ en el espacio libre de campo magnético coinciden en que el estado base $1\sigma_g$ presenta un mínimo finito en la energía total bien pronunciado en función de la distancia internuclear, mientras que la mayoría sostienen que el estado $1\sigma_u$ es puramente repulsivo y por lo tanto el mínimo se encuentra para una distancia internuclear R en infinito. Lo anterior se puede observar en la figura 3.2.

Estudios más detallados² del estado $1\sigma_u$ confirman la aparición de un mínimo en la energía total ligeramente profundo en la curva de potencial para grandes distancias internucleares $R \sim 12.55$ a.u., pero suficiente para alcanzar la estabilidad con respecto al decaimiento $H_2^+ \rightarrow H + p$. El pequeño

²Ver por ejemplo [24]

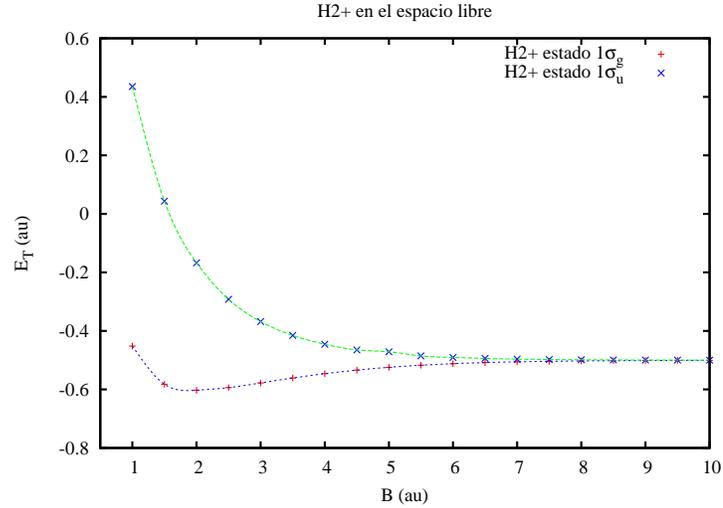


Figura 3.2: Energía total del ión molecular H_2^+ en el espacio libre como función de la distancia internuclear R . La curva azul representa la energía total del estado $1\sigma_g$. La curva verde representa la energía total del estado $1\sigma_u$. Ambas curvas tienden asintóticamente a la energía total del átomo de Hidrógeno ($E_H = -0.5$ a.u.). El estado $1\sigma_g$ tiene una región atractiva y una distancia de equilibrio R_{eq} finita mientras que el estado $1\sigma_u$ es puramente repulsivo. Datos tomados de la referencia [34]

pozo del estado $1u$ no se alcanza a apreciar en la Figura 3.2. El estado $1\sigma_u$ es entonces un ejemplo de una molécula de Van der Waals. La energía total del estado $1\sigma_u$ del ión molecular H_2^+ en la aproximación de Born-Oppenheimer es $E = -0.500016$, apenas menor que la energía del átomo de Hidrógeno en el estado base.

Más recientemente, en el artículo [35] se confirmó que la estabilidad del estado $1\sigma_u$ del ión molecular H_2^+ se mantiene incluso más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer. La energía del estado $1\sigma_u$ $E = -0.499744$, resulta mayor si se consideran masas finitas de los protones ($m_p = 1836.152701$ a.u.), sin embargo, es estable si se compara con la energía del estado base del átomo de Hidrógeno con masa finita, la cual que tiene un valor de $E_H = -0.499728$. Aun más, se afirma que el estado $1\sigma_u$ soporta 2 estados vibracionales (ver [35]).

CAPÍTULO 4

El ión H_2^+ en Campos Magnéticos Externos

4.1. Antecedentes

Desde los años setenta del siglo XX el problema del ión H_2^+ en un campo magnético ha atraído constantemente la atención debido a su importancia en la astrofísica, la física atómica y molecular, la física del estado sólido y la física de plasmas (ver referencias [36–38] y el libro [39] y sus referencias).

El estudio de sistemas atómicos y moleculares en campos magnéticos intensos ha cobrado mucho interés desde el descubrimiento de atmósferas de Helio en enanas blancas magnetizadas (ver [40]), y recientemente, por el descubrimiento hecho por el observatorio de rayos-X Chandra en 2002 de dos características de absorción en ~ 0.7 KeV y $\sim 1,4$ keV en la radiación procedente de la superficie de la estrella de neutrones aislada 1E1207.4-5209 [3], que se caracteriza por tener un campo magnético enorme $B \gtrsim 10^{12}$ G. Este resultado se confirmó por el observatorio de rayos-X XMM-Newton [4] (véase también [5]). La naturaleza del origen de estas líneas de absorción no ha sido esclarecido de manera satisfactoria a la fecha. El estudio detallado de diferentes sistemas atómicos y moleculares en campos magnéticos fuertes es por tanto muy necesario para poder entender con precisión las detecciones realizadas por los observatorios espaciales.

La mayoría de los estudios de la molécula H_2^+ se enfocaron en el caso

de la configuración paralela entre la dirección del campo magnético y el eje molecular, $\theta = 0^\circ$ (ver Fig. 4.1) (ver [11–18]). Con excepción de la serie de artículos [20–22] en los que se realizó un estudio cuantitativo detallado del estado base y estados excitados para el caso de inclinación arbitraria $\theta = 0^\circ - 90^\circ$ del campo magnético. Como regla, en estos estudios el movimiento nuclear es separado de la parte electrónica usando la aproximación de Born-Oppenheimer de orden cero - los protones son considerados de masa infinita. Naturalmente, todas las partículas cargadas son siempre asumidas como puntuales, y cualquier interacción de espín es siempre descartada.

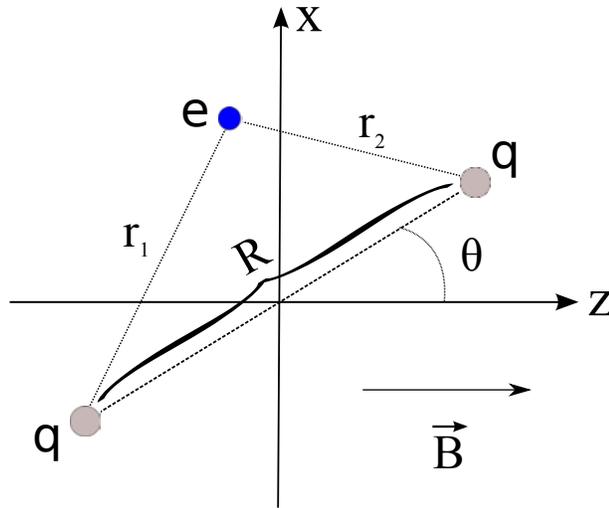


Figura 4.1: Muestra la geometría del ión H_2^+ situado en un campo magnético con dirección z . Los protones están situados sobre el plano x - z a una distancia R entre sí. El punto medio del eje molecular es elegido como origen de coordenadas y se asume que coincide con el centro de norma.

En el caso de la configuración paralela $\theta = 0^\circ$ es común en muchos estudios la consideración de una separación adiabática del movimiento transversal y longitudinal. (Ver e.j [41]). En otras palabras, esto implica que la función de onda en el estado base toma la forma de un producto

$$\Psi_{ground} = \phi(\rho)f(z) ,$$

(ver Fig. 4.1 para la notación) donde ρ es la coordenada radial transversal y z es la coordenada longitudinal. Usualmente, el estado más bajo de Landau

es tomado como $\phi(\rho)$. Detrás de esto se puede argumentar que incluso para campos magnéticos más fuertes, donde aplica la aproximación no-relativista, esta suposición no está justificada del todo: incluso para $B = 1000$ a.u. la “no-adiabaticidad” da una contribución a la energía de amarre de 1 por ciento.

Desde el punto de vista cualitativo una característica importante del ión H_2^+ es un incremento en la energía total y la energía de amarre conforme crece el campo magnético, así como una contracción en la distancia de equilibrio internuclear. Esto puede conducir a una conclusión sobre un drástico incremento en la probabilidad de producirse una fusión nuclear en presencia de un campo magnético bastante fuerte [42]. De esta situación se interpreta que la repulsión eléctrica entre los núcleos es parcialmente compensada por la fuerza de Lorentz actuando sobre cada núcleo.

4.2. El Ión Molecular H_2^+ en Configuración Inclinada con el Campo Magnético

Los estudios presentados en esta tesis están basados en el método variacional, donde se realiza un análisis a nivel cuantitativo para el estado 1_u . Este análisis incluye un rango de campos magnéticos entre 0 – 10 a.u. y diferentes orientaciones del campo magnético. Se verifica la estabilidad del ión con respecto al decaimiento $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + p$ (disociación) y su energía de amarre en caso de existir.

Se intenta construir una función de onda adecuada y consistente con la elección variacional del potencial vector. Es importante mencionar que una adecuada elección de la forma del potencial vector es uno de los puntos clave para garantizar la veracidad de la aproximación. En particular, una posición adecuada del centro de norma, donde el vector potencial se hace nulo, resulta drásticamente importante, en especial para casos donde la distancia internuclear es grande. Es necesario enfatizar que se encuentra un nuevo fenómeno físico cuando el eje molecular es desviado del campo magnético. Si el campo magnético es suficientemente fuerte, $B \gtrsim 10^{11}$ G, y la inclinación θ es mayor que un ángulo crítico, el ión H_2^+ no existe, en discrepancia con las predicciones en Refs. [43], [42], [44]. Se observa que en el rango de campos magnéticos débiles, el sistema H_2^+ en la posición de equilibrio del estado base $1g$, la distribución de probabilidad presenta picos alrededor de cada uno de los protones

para cualquier inclinación, mientras que para campos magnéticos fuertes la distribución es caracterizada por un sólo pico en un punto intermedio de los protones. Este cambio en la configuración de dos picos a un pico, aparece en un rango del campo magnético de $B \sim 10^{10} - 10^{11}$ G dependiendo ligeramente de la inclinación del ángulo θ . La transición se puede interpretar como un dominio del sistema $\text{H} + p$ en el caso de dos picos, en el caso contrario implica que el electrón es compartido por los protones. Por lo tanto, se puede llamar a la situación de dos picos en la distribución como “acoplamiento iónico”, mientras que la situación de un pico se puede designar como “acoplamiento covalente”, incluso aunque esta definición difiere de las aceptadas en los libros de texto. (Ver, por ejemplo [45]). Así, se puede identificar un nuevo fenómeno físico en el sistema H_2^+ que aparece conforme cambia la magnitud del campo magnético externo.

4.3. El Hamiltoniano

El Hamiltoniano que describe a dos protones de masa infinita y un electrón colocados en un campo magnético constante y uniforme $\mathbf{B} = \nabla \times \mathcal{A}$ está dado, en unidades atómicas, por (ver por ejemplo [45])

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\hat{p}^2 + \frac{1}{R} - \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{2}(\hat{p}\mathcal{A} + \mathcal{A}\hat{p}) + \frac{1}{2}\mathcal{A}^2, \quad (4.1)$$

(ver la Fig. 4.1 para notaciones), en donde $\hat{p} = -i\nabla$ es el momento del electrón, \mathcal{A} es un potencial vectorial que corresponde al campo magnético \mathbf{B} . La energía total E_T de ión H_2^+ se define como la energía total electrónica más la energía Coulombiana de la repulsión entre los protones.

4.4. Optimización del Vector Potencial

En la actualidad es bien conocido que el potencial vector correspondiente a un determinado campo magnético \mathbf{B} , incluso para la norma de Coulomb ($\nabla \cdot \mathcal{A} = 0$), está definido ambiguamente hasta la adición del gradiente de una función arbitraria $\nabla\chi$ sin significado físico. Esta ambigüedad da lugar a la libertad de norma de elegir un potencial vector: el Hamiltoniano es covariante de norma, y por lo tanto las energías exactas y otras observables deben ser independientes de la norma. Sin embargo, como se está utilizando

un método de aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano (4.1), el valor de las observables podría resultar dependiente de la norma (sólo en las soluciones exactas las observables son independientes de la norma). Así, se puede escoger la forma del potencial vector de un modo consistente. En particular, si se usa el método variacional, el potencial vector puede ser considerado como variacional del mismo modo que la función de onda y escoger la mejor norma mediante un proceso de minimización.

Es posible considerar una familia de potenciales lineales en las coordenadas, correspondientes a un campo magnético constante $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, caracterizada por un parámetro

$$\mathcal{A} = B((\xi - 1)y, \xi x, 0) , \quad (4.2)$$

(cf. [43]), donde ξ es dicho parámetro. Esta familia de potenciales satisface la condición $\nabla \cdot \mathcal{A} = 0$ (norma de Coulomb). La posición del *centro de norma* u *origen de norma*, donde $\mathcal{A}(x, y, z) = 0$, está definido por $x = y = 0$, con z arbitrario. Por simplicidad se fija $z = 0$. Si $\xi = 1/2$ se obtiene la bien conocida y estudiada norma llamada simétrica o circular. Si $\xi = 0$ o 1 , se obtiene la norma asimétrica o de Landau (ver [45]). Sustituyendo (4.2) en (4.1) se llega al Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{R} - \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - iB [(\xi - 1)y\partial_x + \xi x\partial_y] \quad (4.3) \\ & + \frac{B^2}{2} [\xi^2 x^2 + (1 - \xi)^2 y^2] , \end{aligned}$$

donde R representa la distancia internuclear (o entre los protones en este caso) (ver Fig. 4.1).

Es evidente que para pequeñas distancias internucleares R el electrón prefiere permanecer alrededor de la mitad de la distancia internuclear (interacción coherente con los protones). En el límite opuesto, a grandes distancias internucleares R , el electrón se sitúa cerca de uno de los protones (situación no coherente - el electrón selecciona uno de los protones e interactúa esencialmente sólo con él). Este hecho, nos conduce a asumir que el centro de norma está situado en una línea que conecta a los protones. De tal modo, las coordenadas de dicho punto sobre la línea entre los protones se pueden elegir como

$$Y = \frac{Rd}{2} \sin \theta , \quad Z = \frac{Rd}{2} \cos \theta , \quad (4.4)$$

(ver Fig. 4.1) donde d es un parámetro. Así, la posición del centro de norma es efectivamente medida por dicho parámetro. Si el centro de norma coincide exactamente en medio de los protones entonces $d = 0$. De otro modo si la posición de un protón coincide con el centro de norma entonces $d = 1$ o $d = -1$. Así, el parámetro d cumple la función de caracterizar la norma.

La idea de optimizar el potencial vector ha sido ampliamente explotada en teoría cuántica de campos. El primer intento de aplicación en un estudio de la molécula H_2^+ fue realizado por Larsen [43]. En su estudio de variaciones del estado base del ión H_2^+ en campos magnéticos débiles se demostró que para una función de prueba fija la dependencia de la norma llega a ser bastante significativa¹.

El proceso de optimización del potencial utilizado en esta tesis es el propuesto en [1]. Se puede demostrar fácilmente que para un sistema de un solo electrón siempre existe una cierta norma para la cual el estado base para ambas paridades es una función real: se fija un potencial vector en (4.1). Se asume que se conoce dichas funciones propias para el Hamiltoniano. En general es una función cuya fase tiene una dependencia no trivial de las coordenadas. Si se considera esta fase como una fase debido a la norma y posteriormente se normaliza, resulta un nuevo potencial vector. Este nuevo potencial vector posee la propiedad que se busca – la función propia del Hamiltoniano (4.1) en el estado base es real. La consideración sigue siendo válida para cualquier estado excitado. En general, para un dado estado propio existe una cierta norma en la cual la función es real. En la situación estudiada de un sistema de un electrón en un campo magnético ocurre la misma situación para la elección de norma. El tratar con funciones de prueba reales adquiere una ventaja inmediata: el valor esperado de los términos proporcionales a B (parte imaginaria) en el Hamiltoniano de la Ecuación (4.3) desaparece.

4.5. Funciones de Prueba

Durante la elección de funciones de prueba para Hamiltonianos con una interacción magnética surgen dos aspectos importantes: (i) la elección de la norma adecuada para la parte real del Hamiltoniano, basado en el potencial asociado a la función de onda real en el caso exacto y (ii) el desarrollo del cálculo variacional basado en la función de prueba real. En este punto, la

¹ Para una revisión más completa del procedimiento de optimización del vector potencial, ver [17] y sus referencias.

principal suposición es que la norma corresponde a una función de onda real de la forma (4.2), o bastante parecida².

En otras palabras, se puede decir que se busca una norma del tipo (4.2) que admite la mejor aproximación posible para una función de prueba real en el estado base. Finalmente, se utiliza el procedimiento usual del método variacional:

Como primer paso, se construye una función de prueba real adecuada Ψ_0 [1] para la cual el potencial asociado $V_0 = \frac{\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_0}{\Psi_0}$ reproduce el potencial original cerca de las singularidades del potencial de Coulomb y el comportamiento de oscilador armónico de los niveles de Landau a grandes distancias. Para esto es que se introducen los parámetros ξ y d . La función de prueba debe incluir las simetrías del problema original. Entonces, comienza el proceso de minimización de la energía considerando a ξ y d como parámetros libres en la función de onda.

En particular, tal enfoque nos permite encontrar la *forma óptima del Hamiltoniano* como función de ξ, d .

El método anterior (en la norma simétrica donde $\xi = 1/2, d = 0$) fue exitosamente aplicado en un estudio del ión H_2^+ en un campo magnético en la configuración paralela $\theta = 0^\circ$ [18] y también en general para sistemas de un electrón alineados con el campo magnético [46]. Consecuentemente, esto conduce a la predicción de iones exóticos H_3^{2+} en $B \gtrsim 10^{10}$ G, y en una configuración lineal H_4^{3+} en $B \gtrsim 10^{13}$ G [46, 47]. Recientemente fue usado este método por primera vez para construir un estudio detallado de la configuración espacial H_3^{2+} [48].

4.5.1. Función del tipo Heitler-London

Una de las funciones de prueba más simples para el estado 1g que cumple con los requisitos de un criterio adecuado es

$$\Psi_{HL} = e^{-\alpha_1(r_1+r_2)} e^{-B[\beta_{1x}\xi x^2 + \beta_{1y}(1-\xi)y^2]} \quad (4.5)$$

(cf. [18, 44]), donde α_1 , β_{1x} y β_{1y} son parámetros variacionales y ξ es el parámetro de la norma (4.2). El primer factor en la función (4.5), es simétrico ante intercambios de los centros de carga $r_1 \leftrightarrow r_2$, corresponde al producto

²Un problema abierto resulta para un valor fijo del campo B y una cierta inclinación con respecto al eje molecular, la elección de la norma para la cual la función de onda en el estado base es real.

de dos orbitales de Coulomb $1s$ centrados en cada protón. Esta función se conoce como la aproximación de Heitler-London para el estado base $1\sigma_g$ del ión H_2^+ en ausencia de campos magnéticos. El segundo factor es el orbital más bajo de Landau correspondiente al potencial vector de la forma dada en la Ec. (4.2). Una desviación del parámetro α_1 respecto del valor 1 mide el efecto de (anti)-apantallamiento de la carga eléctrica debido a la presencia del campo magnético. Similarmente, si los parámetros $\beta_{1x} \neq 1$ y $\beta_{1y} \neq 1$ indica un (anti)-apantallamiento de la carga eléctrica debido a la presencia de interacciones Coulombianas de los protones y el electrón. Así, la función (4.5) puede ser considerada como una modificación de la función de Heitler London en el caso sin campo. Esta función dadas sus características resulta ser adecuada para describir el estado base a distancias internucleares cercanas al equilibrio.

La función (4.5) es una función propia exacta del potencial

$$\begin{aligned}
 V_1 &= \frac{\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_1}{\Psi_1} \\
 &= \alpha_1^2 - B[\beta_{1x}\xi + \beta_{1y}(1-\xi)] + 2B^2[\beta_{1x}^2\xi^2x^2 + \beta_{1y}^2(1-\xi)^2y^2] \\
 &+ \alpha_1^2(\hat{n}_1 \cdot \hat{n}_2) - \alpha_1 \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \\
 &+ 2\alpha_1 B \left[\frac{\beta_{1x}\xi x^2 + \beta_{1y}(1-\xi)y(y-y_1)}{r_1} + \frac{\beta_{1x}\xi x^2 + \beta_{1y}(1-\xi)y(y-y_2)}{r_2} \right],
 \end{aligned}$$

donde $y_{1,2}$ son las coordenadas en y de los protones (ver Fig. 4.1). El potencial V_1 reproduce el comportamiento básico del potencial original (4.3) cerca de las singularidades que implica el potencial de Coulomb, y a grandes distancias en donde domina el comportamiento de oscilador armónico de los orbitales de Landau. Estas singularidades son reproducidas exactamente cuando $\beta_{1x} = \beta_{1y} = 1/2$ y $\alpha_1 = 1$.

4.5.2. Función del tipo Hund-Milliken

Es posible construir otra función de prueba que cumpla con las características físicas adecuadas cuando la distancia internuclear es muy grande. Esta función toma la forma

$$\Psi_{HM} = \left(e^{-\alpha_2 r_1} \pm e^{-\alpha_2 r_2} \right) e^{-B[\beta_{2x}\xi x^2 + \beta_{2y}(1-\xi)y^2]}, \quad (4.6)$$

(cf. [18, 44, 49]), y es una modificación a la función conocida como función de Hund-Mulliken en el caso del espacio libre, multiplicada también por el orbital más bajo de Landau, en donde α_2 , β_{2x} y β_{2y} son parámetros variacionales. Desde el punto de vista físico, esta función debe describir la interacción entre el electrón y cada protón (centro de carga) de manera no-coherente, y, en particular, ajustarse a la posible disociación del H_2^+ a un átomo de Hidrógeno más un protón. Así, se puede esperar naturalmente que para distancias internucleares R suficientemente grandes esta función sea dominante. Esta función describe el estado base con paridad positiva $1g$ y el estado base con paridad negativa $1u$.

4.5.3. Función del tipo Guillemin-Zener

Existen dos maneras naturales de interpolar ambos comportamientos límites del sistema –para distancias cercanas al equilibrio y para distancias internucleares grandes– en una sola función de prueba. Esto se realiza construyendo una interpolación lineal o no lineal. La interpolación lineal está dada por una simple superposición lineal de las funciones del tipo Heitler-London y Hund-Mulliken

$$\Psi_{3a} = A_1\Psi_1 + A_2\Psi_2 , \quad (4.7)$$

en donde A_1 y A_2 son parámetros variacionales y uno de ellos es fijado por la condición de normalización de la función de prueba. Por otro lado, la manera más simple de interpolación no lineal es de la forma

$$\Psi_{GZ} = \left(e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2} \pm e^{-\alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_1} \right) e^{-B[\beta_{3x}\xi x^2 + \beta_{3y}(1-\xi)y^2]} , \quad (4.8)$$

(cf. [18, 43, 44]), donde α_3 , α_4 , β_{3x} y β_{3y} son parámetros variacionales. Esta función es conocida como función de Guillemin-Zener para el caso en el espacio libre, multiplicada por el orbital más bajo de Landau. Si $\alpha_3 = \alpha_4$, la función (4.8) coincide con (4.5). Si $\alpha_4 = 0$, la función (4.8) se convierte en (4.6).

La función de prueba entonces más general es una superposición lineal de las funciones (4.7) y (4.8),

$$\Psi = A_1\Psi_{HL} + A_2\Psi_{HM} + A_3\Psi_{GZ} , \quad (4.9)$$

en donde se fija uno de los parámetros $A_{1,2,3}$ y se varían todos los demás parámetros. Finalmente, el número total de parámetros variacionales en la

función (4.9), incluyendo los parámetros variacionales del Hamiltoniano R, ξ, d , es de quince para el estado base. En la configuración paralela, $\theta = 0^\circ$, los parámetros $\xi = 0.5, d = 0$ son fijados y además $\beta_{1x} = \beta_{1y}, \beta_{2x} = \beta_{2y}, \beta_{3x} = \beta_{3y}$. Por lo tanto el número de parámetros libres es reducido a 10 para el estado base.

4.6. Funciones de Prueba Mejoradas

En el caso del ión molecular H_2^+ interaccionando con un campo magnético inclinado en dirección θ respecto al eje molecular no se tiene claramente identificada una conveniencia con respecto a la elección de los ejes del sistema de coordenadas. Por un lado, se puede construir una configuración donde coincida uno de los ejes longitudinales (z por ejemplo) con el campo magnético \vec{B} como se realizó anteriormente en [1]. Por otro lado, también podría resultar conveniente una configuración donde uno de los ejes de coordenadas (z por ejemplo) coincida con el eje internuclear. En esta tesis se propone utilizar la segunda configuración con el propósito de obtener una mayor libertad de norma en el potencial vectorial y exhibir explícitamente la aparición de un término cruzado xz en el orbital de Landau que pudiera mejorar las energías variacionales de la molécula H_2^+ con respecto a las reportadas en [1] en el caso de configuraciones inclinadas. La configuración geométrica en este caso esta dada en la Figura 4.2.

Si se fija el eje molecular en la dirección z y el campo magnético en una dirección que forma un ángulo θ con respecto al eje z , el campo debe estar dado por

$$\mathbf{B} = B(\sin \theta, 0, \cos \theta). \quad (4.10)$$

En este caso, el potencial vectorial que corresponde al campo magnético propuesto es

$$\mathcal{A} = B(\lambda_1 y, (\cos \theta + \lambda_1)x + \lambda_3 z, (\sin \theta + \lambda_3)y), \quad (4.11)$$

con dos parámetros variacionales libres en búsqueda de la optimización del potencial vector: λ_1 y λ_3 . Si los parámetros variacionales toman los valores $\lambda_1 = -\cos \theta/2$ y $\lambda_3 = -\sin \theta/2$ el potencial óptimo corresponde a la norma simétrica. Este potencial vector variacional, coincide con el propuesto por D. M. Larsen [50] para el estudio del estado base.

Motivados en la solución exacta del estado base de un electrón en un campo magnético inclinado en dirección θ arbitraria con respecto del eje z ,

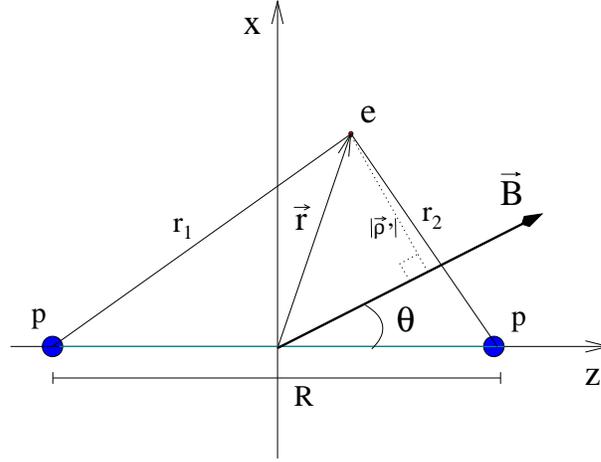


Figura 4.2: Disposición geométrica del ión H_2^+ situado en un campo magnético con dirección θ respecto del eje z y situado en el plano xz . Los protones están situados sobre el eje z a una distancia R entre sí. El punto medio del eje molecular es elegido como origen de coordenadas y se asume que coincide con el centro de norma.

$\mathbf{B} = B(\sin \theta, 0, \cos \theta)$ (ver apéndice (A.3)), se propone introducir una función de onda correspondiente al factor de Landau (A.27) multiplicada por la función general del tipo Guillemin-Zener (4.8)

$$\Psi_{3b} = \left(e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2} \pm e^{-\alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_1} \right) e^{-\frac{B}{4}[\beta_{3x} x^2 + \beta_{3y} y^2 + \beta_{3z} z^2 - \beta_c xz]} \quad (4.12)$$

en donde $\alpha_3, \alpha_4, \beta_{3x}, \beta_{3y}, \beta_{3z}$ y β_c son parámetros variacionales. La función (4.12) es solución exacta del potencial

$$\begin{aligned} V' = & \frac{\alpha_3^2}{2} + \frac{\alpha_4^2}{2} - \frac{\alpha_3}{r_1} - \frac{\alpha_4}{r_2} - \frac{\alpha_1 \alpha_2 [R^2 - 4r^2]}{4 r_1 r_2} - \frac{B}{4} (\beta_{3x} + \beta_{3y} + \beta_{3z}) \\ & \frac{B^2}{8} \left(\beta_{3x}^2 x^2 + \beta_{3y}^2 y^2 + \beta_{3z}^2 z^2 - \beta_c (\beta_{3x} + \beta_{3z}) xz + \frac{1}{4} \beta_c^2 (x^2 + z^2) \right) \\ & + \frac{B}{2} \left(\frac{\alpha_3}{r_1} + \frac{\alpha_4}{r_2} \right) (\beta_{3x} x^2 + \beta_{3y} y^2 + \beta_{3z} z^2 - \beta_c xz) \\ & + \frac{BR}{4} \left(\beta_{3z} z - \frac{1}{2} \beta_c x \right) \left(\frac{\alpha_3}{r_1} - \frac{\alpha_4}{r_2} \right), \end{aligned}$$

donde r representa el vector de posición del electrón. Se puede apreciar claramente en la Ec. (4.13) los términos Coulombianos que dominan cerca de las singularidades y el término cuadrático en el campo magnético, que se reproducen exactamente cuando $\alpha_3 = \alpha_4 = 1$, $\beta_{3x} = \cos^2 \theta$, $\beta_{3y} = 1$, $\beta_{3z} = \sin^2 \theta$, $\beta_c = \frac{1}{2} \cos \theta \sin \theta$, al comparar con el Hamiltoniano original (4.1) usando el potencial vectorial (4.11). Así, se consigue reproducir la situación física que se busca en una molécula en interacción con un campo externo. A partir del potencial asociado de la función de prueba tipo Guillemin-Zener (4.13) se puede encontrar los potenciales asociados de las funciones de prueba de Hund-Mulliken y Heitler-London ya que representan casos particulares de la función más general, cuando $\alpha_1 = \alpha_2$, y cuando $\alpha_1 = 0$, respectivamente.

4.6.1. Funciones Heitler-London Mejoradas

La función de onda tipo Heitler-London correspondiente a esta nueva propuesta de Ansatz es

$$\psi_{\text{HL}} = e^{-\alpha_1(r_1+r_2)} e^{-\frac{B}{4}[\beta_{1x}x^2+\beta_{1y}y^2+\beta_{1z}z^2-\beta_{1c}xz]} . \quad (4.13)$$

Representa la misma situación física para moléculas con distancia internuclear corta, ya que únicamente modifica el factor de Landau en el estado base, correspondiente a la parte magnética, mientras que el factor atómico se mantiene exactamente igual que la función de prueba utilizada en [1]. Esta función describe sólo al estado base 1g de paridad par. Contiene 5 parámetros variacionales.

4.6.2. Funciones Hund-Mulliken Mejoradas

La función de onda tipo Hund-Mulliken correspondiente a esta nueva propuesta de Ansatz es

$$\psi_{\text{HM}} = (e^{-\alpha_2 r_1} \pm e^{-\alpha_2 r_2}) e^{-\frac{B}{4}[\beta_{2x}x^2+\beta_{2y}y^2+\beta_{2z}z^2-\beta_{2c}xz]} . \quad (4.14)$$

Representa la misma situación física para moléculas con distancia internuclear grande (límite disociativo), ya que sólo modifica el factor de Landau en el estado base, correspondiente a la parte magnética, mientras que el factor atómico se mantiene exactamente igual que en la función de prueba utilizada en [1]. El signo \pm corresponde a la descripción del estado 1g y 1u respectivamente. Esta función tiene 5 parámetros variacionales.

4.6.3. Funciones Guillemin-Zener Mejoradas

La función de onda tipo Guillemin-Zener correspondiente a esta nueva propuesta de Ansatz es

$$\psi_{\text{GZ}} = \left(e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2} \pm e^{-\alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_1} \right) e^{-\frac{B}{4} [\beta_{3x} x^2 + \beta_{3y} y^2 + \beta_{3z} z^2 - \beta_{3c} xz]} . \quad (4.15)$$

Representa a la misma situación física para casos intermedios de distancia intermolecular, ya que sigue siendo una interpolación no lineal entre los casos particulares de Heitler-London y Hund Mulliken, ya que sólo cambia el factor de Landau en el estado base, correspondiente a la parte magnética, mientras que el factor atómico se mantiene exactamente igual que en la función de prueba utilizada en [1]. Esta función tiene 6 parámetros variacionales.

4.7. Función Variacional Completa

Dado que el objeto de estudio de esta tesis es el primer estado excitado o estado base de paridad impar $1u$, la función de onda utilizada es la siguiente

$$\Psi = A_1 \psi_{\text{HM}} + A_2 \psi_{\text{GZ-1}} + A_3 \psi_{\text{GZ-2}}. \quad (4.16)$$

La función de onda completa Ψ está compuesta por una combinación lineal de un Ansatz del tipo Hund-Mulliken y dos Ansätze del tipo Guillemin-Zener. Todas las funciones con signo "para cumplir con la paridad impar del estado $1u$. No se toma en cuenta la función de onda tipo Heitler-London ya que es una función puramente par.

Para los casos de máxima simetría el término cruzado no juega un papel importante, ya que basados en la solución exacta de un electrón en un campo inclinado, el término cruzado no aparece si el campo coincide con alguno de los ejes (Ver apéndice A.3).

En la configuración paralela se sabe que la norma óptima es la simétrica, $\beta_{ix} = \beta_{iy}$, eliminando así un parámetro variacional, además del término correspondiente al eje paralelo al campo, eliminando así 2 parámetros variacionales en el orbital de Landau de cada Ansatz. De este modo los parámetros variacionales en la configuración paralela son 12 incluyendo la distancia inter-nuclear R y los parámetros lineales $\{A\}$. El caso paralelo ha sido ampliamente estudiado por lo que se conoce que la norma óptima es la norma simétrica. En esta única configuración no se varía la norma.

En la configuración perpendicular sólo se elimina un parámetro correspondiente al término paralelo al campo por cada orbital de Landau. De este modo los parámetros en la configuración perpendicular son 16 incluyendo la distancia internuclear R , los parámetros lineales $\{A\}$ y el parámetro de optimización de la norma ξ .

Para las configuraciones de inclinación donde no coincide el campo magnético o el eje molecular, con alguno de los ejes cartesianos, se debe tomar en cuenta todos los parámetros variacionales. En total son 23 parámetros tomando en cuenta la distancia internuclear R , los parámetros lineales $\{A\}$ y los parámetros de optimización de la norma $\{\lambda\}$.

CAPÍTULO 5

Resultados

5.1. El Estado $1u$ del Ión Molecular H_2^+ en Campos Magnéticos

Como resultados principales de esta tesis se presentan análisis extensos sobre la energía total y la energía de disociación del estado $1u$ del ión H_2^+ en campos magnéticos en las configuraciones de máxima simetría ($\theta = 0^\circ$ configuración paralela) y ($\theta = 90^\circ$ configuración perpendicular) ya que se pueden obtener conclusiones cualitativas considerando únicamente estas dos configuraciones. Resultados para inclinaciones intermedias se presentan sólo en los casos de campos magnéticos externos $B = 0.1$ y $B = 1$ a.u para corroborar que las configuraciones de máxima simetría son puntos extremos en la energía total como función de la inclinación θ del campo magnético externo, y representan puntos de estabilidad o inestabilidad del estado $1u$ del ión molecular H_2^+ .

5.1.1. Configuraciones de Máxima Simetría: el Teorema de Hellman-Feynman

Desde un punto de vista teórico, el comportamiento de las curvas de energía en la vecindad de las configuraciones de máxima simetría $\theta = 0^\circ$ y

$\theta = 90^\circ$ han sido investigadas mediante el Teorema de Hellman-Feynman en [51]. Para el caso de la dependencia de la energía respecto del ángulo de inclinación θ , el teorema toma la forma

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \theta} | \Psi \rangle, \quad (5.1)$$

en donde Ψ es una eigenfunción del Hamiltoniano H . Esta relación es una propiedad física y por lo tanto debe ser invariante de norma. En particular, en la norma simétrica, se ha demostrado (ver la referencia [51]) que

$$\frac{\partial E(\theta = 0^\circ)}{\partial \theta} = \frac{\partial E(\theta = 90^\circ)}{\partial \theta} = 0, \quad (5.2)$$

es decir, que las curvas de potencial como función del ángulo de inclinación del campo magnético, exhiben puntos extremales para las configuraciones paralela y perpendicular.

5.2. Configuración Paralela $\theta = 0^\circ$

Resultados obtenidos por la aproximación variacional en la inclinación paralela $\theta = 0^\circ$ se pueden observar en la Tabla 5.1. Las energías variacionales se obtuvieron utilizando una función de prueba compuesta por una combinación lineal de tres funciones: un Ansatz de tipo Hund-Mulliken y dos Ansätze de tipo Guillemin-Zener representadas por las ecuaciones (4.6) y (4.8) respectivamente. El número total de parámetros variacionales, incluyendo la distancia internuclear como un parámetro variacional es de 12 parámetros.

Los resultados presentados en esta sección se obtuvieron con el programa `h2+3Ansatzv2.f` con integraciones numéricas de dos dimensiones usando una precisión relativa de 1E-09 para el numerador y el denominador de la energía variacional.

En estudios detallados [24] se afirma que en ausencia de campo el estado $1u$ presenta un mínimo en la energía total ligeramente profundo, pero suficiente para alcanzar la estabilidad, entre valores de la distancia internuclear $R \sim 12 - 13$ a.u. En los cálculos realizados en esta tesis el mínimo de la energía total se encuentra en dicho intervalo y es estable.

B (a.u)	E_T (a.u)	R_{eq} (a.u)	E_b (a.u)	E_H (a.u)
0	-0.500049	12.77	0.500049	-0.500000
0.1	-0.497583	12.43	0.547583	-0.497526
0.5	-0.447348	10.80	0.697348	-0.447211
1	-0.331403	9.57	0.831403	-0.331169
	-0.331355 [†]	9.73 [†]		
	-0.330000*	9.6*		
	-0.331436'	9.58'		
2	-0.022474	8.29	1.022474	-0.022214
	-0.022638'	8.34'		
5	1.119484	6.90	1.380516	1.119601
6	1.531709	6.68	1.468291	1.531754
8	2.380879	6.31	1.619122	2.380615
10	3.252534	6.04	1.747466	3.252203
	3.261810 [†]	6.34 [†]		

Tabla 5.1: Resultados de la energía total E_T y la energía de amarre E_b del estado $1u$ del ión molecular H_2^+ obtenidos por la aproximación variacional para diferentes campos magnéticos en la configuración paralela $\theta = 0^\circ$ en comparación con la energía total E_H del átomo de Hidrógeno en el estado base $1s_0$ tomados de la referencia [52].[†] representa los resultados obtenidos en [1].* representa los resultados obtenidos en [19–22]. ′ representa los resultados obtenidos en [53]. Todas las cantidades están en a.u. Todos los resultados presentados fueron calculados con una precisión de E-09 en las integrales variacionales.

Las mejoras en las energías con respecto a las reportadas en [1] son del orden $\sim .15\%$. La leve mejora corresponde a la convergencia de la función de prueba al añadir otro Ansatz del tipo Guillemin-Zener.

De la Tabla 5.1 se puede notar que la distancia de equilibrio R_{eq} decrece conforme aumenta el campo magnético, es decir, que el sistema se vuelve más compacto (los núcleos se encuentran más cerca) a medida que el campo magnético se incrementa, mientras que la energía total y la energía de amarre crecen. Sin embargo, el ión H_2^+ no es estable para todos los valores del campo magnético en esta configuración, ya que para $B > 6$ a.u. la energía de la molécula es mayor que la del átomo de Hidrógeno, es decir, que la energía de disociación es negativa, incluso aunque la energía de amarre es creciente con

un aumento del campo magnético. De los resultados presentados en la Tabla 5.1 se puede observar que el rango de campos magnéticos para los cuales el estado $1u$ del ión H_2^+ es estable ante disociación comprende $0 \leq B < 8$ a.u. (véase la Fig.5.3). En la subsección 5.2.2 se presenta una mejor estimación para el valor crítico del campo magnético para el cual el estado $1u$ deja de ser estable.

Es importante mencionar que se verificó que los parámetros variacionales son suaves como función del campo magnético¹. El parámetro variacional más relevante del sistema es la distancia internuclear R , como función del campo magnético B es suave y decreciente (ver Figura 5.1), lo que se interpreta como una molécula más compacta en campos magnéticos más fuertes, incluso aunque el ión molecular H_2^+ no es estable para cualquier campo.

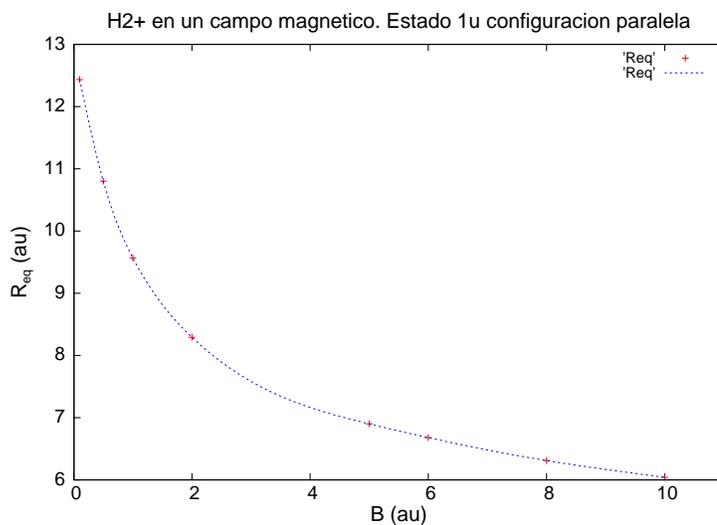


Figura 5.1: Distancia internuclear de equilibrio R_{eq} del ión molecular H_2^+ como función de la magnitud del campo magnético en la configuración paralela (cruces rojas), el ajuste con splines cúbicos (línea azul) remarca la suavidad de la función.

¹Los parámetros variacionales de los campos con mayor estabilidad se presentan en la tabla A.1

5.2.1. Convergencia de los Resultados

Para tener una idea de la convergencia de los resultados variacionales en la posición de equilibrio, en la Tabla 5.2 se presentan los resultados obtenidos por el método utilizando diferentes precisiones desde E-09 (precisión usada en la minimización) hasta E-12, lográndose una estabilidad de hasta 10 dígitos a partir del punto decimal, variando en general los últimos 2 dígitos para todas las precisiones usadas. Basados en el criterio de la referencia [54], se piensa que la corrección en la energía debido a la aproximación de Born-Oppenheimer se manifiesta en el cuarto dígito después del punto decimal. Sin embargo, en la mayoría de estudios previos realizados en la aproximación de Born-Oppenheimer se presentan cálculos de hasta seis dígitos, y siguiendo esta tendencia, los resultados de la energía total presentados en esta tesis se redondean en el sexto dígito después del punto decimal.

B	$E_T(\text{a.u.})$			
	E-09	E-10	E-11	E-12
0.1	-0.497583231774	-0.497583231778	-0.497583231778	-0.497583231778
0.5	-0.447347557267	-0.447347557266	-0.447347557268	-0.447347557268
1	-0.331402864124	-0.331402864131	-0.331402864129	-0.331402864129
2	-0.022474418571	-0.022474418571	-0.022474418572	-0.022474418572
5	1.119483837863	1.119483837863	1.119483837864	1.119483837864
6	1.531709043284	1.531709043254	1.531709043254	1.531709043254

Tabla 5.2: Resultados de la energía total del estado $1u$ en la configuración de equilibrio del ión molecular H_2^+ obtenidos por la aproximación variacional para los campos magnéticos donde el estado $1u$ del ión es estable, usando diferentes precisiones en las integraciones numéricas. Todas las cantidades en a.u. Para todas las precisiones se verificó que la bandera ifail reportada por la rutina de integración D01FCF indicara que se había alcanzado la precisión relativa requerida.

5.2.2. Estabilidad del Estado $1u$: Campo Crítico

Cuando para un cierto valor del campo magnético, la energía del átomo de Hidrógeno llega a ser menor que la energía de la molécula H_2^+ ($E_{dis} < 0$), se le llama campo crítico, ya que la molécula deja de ser estable ante el decaimiento $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + p$. Sin embargo, es importante hacer énfasis que la

molécula H_2^+ en el estado $1u$ está muy débilmente ligada, ya que la energía total es apenas menor que la energía del átomo de Hidrógeno.

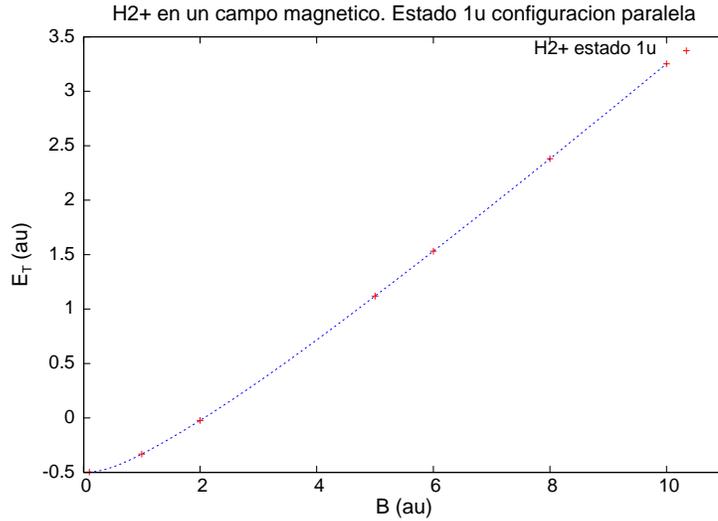


Figura 5.2: Energía total del ión molecular H_2^+ como función de la magnitud del campo magnético en la configuración paralela (cruces rojas), comparada con la energía total del átomo de Hidrógeno (línea punteada azul). En esta escala, se aprecia que ambas energías son muy cercanas entre sí.

En la Figura 5.2 se grafican las energías totales del estado $1u$ del ión H_2^+ y la energía total del átomo de Hidrógeno en un rango de campos magnéticos $B = 0 - 10$ a.u. En esa gráfica es imposible percibir la diferencia entre ambas energías ya que éstas son muy parecidas. Se aprecia un comportamiento creciente cuadrático como función del campo magnético para ambos casos. Resulta necesario graficar la energía de disociación para constatar la estabilidad del estado $1u$ del ión H_2^+ ante decaimientos.

El campo crítico para la estabilidad del estado $1u$ en la configuración paralela puede observarse en la Figura 5.3, y su ubicación se puede estimar mediante una interpolación: el final del rango de estabilidad del estado $1u$ de la molécula H_2^+ se encuentra en $B \sim 6.6$ a.u. Este resultado es importante a destacar ya que representa un fenómeno físico que predice la existencia del estado $1u$ del ión H_2^+ en una ventana de valores del campo magnético. En la Figura 5.3 puede apreciarse que las mayores energías de disociación se encuentran para valores de los campos magnéticos B entre 1 y 2 a.u.

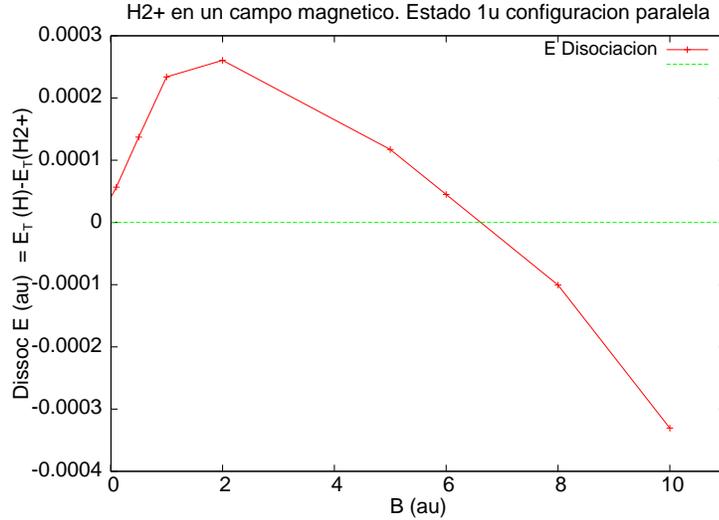


Figura 5.3: Energía de disociación E_d como función de la magnitud del campo magnético B en la configuración paralela. En esta gráfica se observa claramente el dominio de campos magnéticos para el cual el estado $1u$ del ión H_2^+ es estable respecto de disociación a Hidrógeno más un protón. El campo crítico que define la frontera del dominio de estabilidad del estado $1u$ del ión H_2^+ es $B_{cr} = 6.6$ a.u.

(2.35×10^9 y 4.7×10^9 G). Los parámetros variacionales óptimos de los casos de campos magnéticos 1 y 2 a.u. se presentan en la Tabla A.1

En la región de estabilidad del estado $1u$, la energía de la molécula H_2^+ presenta un mínimo global a una distancia internuclear R_{eq} finita (distancia de equilibrio). La energía en el punto de equilibrio es, por supuesto, menor que el límite asintótico correspondiente a la energía de un átomo de Hidrógeno (más un protón infinitamente masivo con energía cero) $H + p$. Para todos los campos donde la energía de disociación es positiva $E_{dis} > 0$ la molécula es estable y presenta un mínimo pronunciado en función de la distancia internuclear R , tal como puede observarse en el ejemplo de la Figura 5.4, que corresponde al caso $B = 1$ a.u.

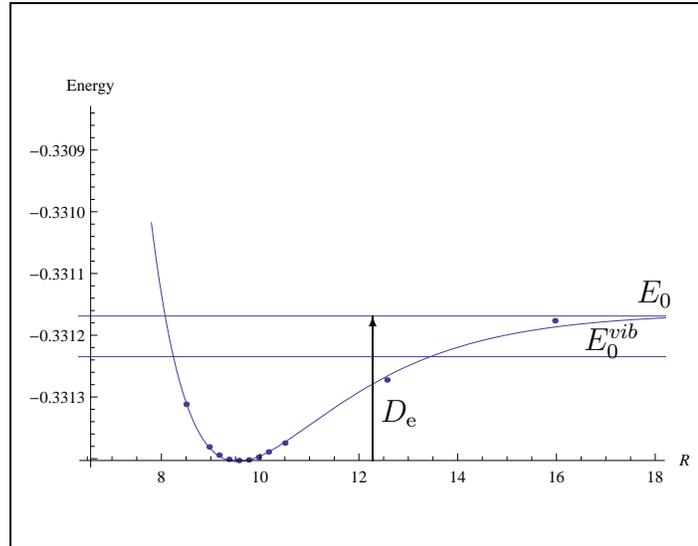


Figura 5.4: Energía total del estado $1u$ del ión molecular H_2^+ como función de la distancia internuclear R para un campo $B = 1$ a.u. en la configuración paralela $\theta = 0$. La línea horizontal representa la energía del estado base del átomo de Hidrógeno $E_H = E_0 = -0.331169$ a.u. (tomada de la referencia [52]). El mínimo de energía se encuentra en $R_{eq} = 9.57$ con energía $E_T = -0.331403$.

5.2.3. Niveles Vibracionales

Usando los resultados variacionales de la Figura 5.4 para el estado $1u$ del ión molecular H_2^+ en configuración paralela con un campo de intensidad $B = 1$ a.u. se obtiene una energía para el primer nivel vibracional $E_0^{vib} = 0.00014$ a.u. respecto del fondo del pozo ($E_0 = -0.331403$) y por lo tanto el primer nivel vibracional se encuentra aún por debajo de la energía del átomo de Hidrógeno $E_H = -0.331169$. En conclusión se puede decir que el pozo de potencial vibracional soporta al menos un estado vibracional de los núcleos (véase el apéndice A.5 para más detalles).

5.2.4. Distribución Electrónica

A manera de ejemplo, se presenta en la Figura 5.5 la función de distribución de probabilidad electrónica (no-normalizada) para el estado $1u$ a lo largo de la dirección z para un campo $B = 1$ a.u en la configuración paralela. La distribución de probabilidad electrónica a lo largo de la dirección z se define como

$$|\psi|^2(z) = \int |\psi(\rho, \phi, z)|^2 \rho d\rho d\phi.$$

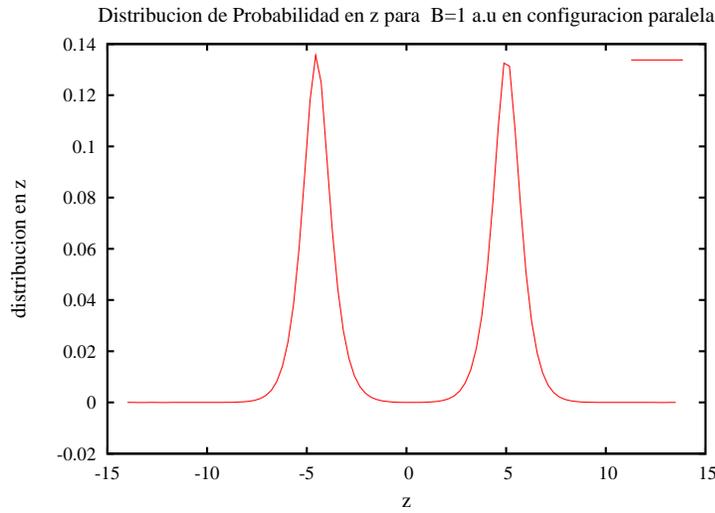


Figura 5.5: Función de distribución electrónica $|\psi|^2(z)$ para el electrón en el estado $1u$ de la molécula H_2^+ en un campo $B = 1$ a.u. en la configuración paralela. La distancia de equilibrio internuclear es $R = 9.56$ a.u para un campo magnético externo $B = 1$ a.u.

Los dos picos que aparecen en la Figura 5.5 significan que el electrón se ubica en mayor probabilidad cerca de alguno de los dos protones ya que ambos, en la configuración paralela, se encuentran sobre el eje z , específicamente en $\vec{r}_1 = (0, 0, -R/2)$ y $\vec{r}_1 = (0, 0, R/2)$ (ver Figura 4.1). La función es simétrica en z debido a la indistinguibilidad de los protones. Conocer el tipo de distribución es importante para particionar adecuadamente el intervalo de integración numérica, además de tener un significado físico ya que representa un tipo de acoplamiento iónico.

5.3. Configuración Perpendicular $\theta = 90^\circ$

Resultados obtenidos por la aproximación variacional en la inclinación perpendicular $\theta = 90^\circ$ se pueden observar en la Tabla 5.3. Las energías variacionales se obtuvieron utilizando una función de prueba compuesta por una combinación lineal de tres funciones: un Ansatz de tipo Hund-Mulliken y dos Ansätze de tipo Guillemin-Zener representadas por las ecuaciones (4.6) y (4.8) respectivamente. El número total de parámetros variacionales, incluyendo la distancia internuclear como un parámetro variacional es de 16 parámetros.

Los resultados presentados en esta sección se obtuvieron con el programa `h2+vg3_1uV3.f` con integraciones numéricas de tres dimensiones dado que se pierde la simetría azimutal, se utilizó una precisión relativa de 1E-06 para el numerador y el denominador de la energía variacional.

Las mejoras en las energías con respecto a las reportadas en [1] son del orden $\sim .012\%$. La leve mejora corresponde a la convergencia de la función de prueba al añadir otro Ansatz del tipo Guillemin-Zener.

En la Tabla 5.3, el ión molecular H_2^+ en el estado $1u$ sólo es estable para el caso libre de campo magnético. Para ningún otro valor del campo magnético que aparece en la Tabla 5.3, el estado $1u$ del ión molecular H_2^+ es estable ya que su energía siempre es mayor que la del átomo de Hidrógeno en el estado base, incluso aunque la energía de amarre aumenta y la distancia intermolecular de equilibrio R_{eq} disminuye a medida que el campo magnético aumenta, la molécula H_2^+ en todos los casos es propensa al decaimiento $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + p$.

Es importante mencionar que en esta configuración también se verificó que todos los parámetros variacionales son suaves como función del campo magnético. El parámetro variacional más relevante del sistema es la distancia internuclear R , como función del campo magnético B también muestra un comportamiento suave y decreciente (ver Figura 5.6), lo que se implica que se tiene una molécula más compacta en campos magnéticos más fuertes, incluso aunque el ión molecular H_2^+ deja de ser estable para valores muy débiles del campo magnético en esta configuración.

B (a.u.)	E_T (a.u.)	R_{eq} (a.u.)	E_b (a.u.)	E_H (a.u.)
0	-0.500049	12.77	0.500049	-0.500000
0.1	-0.495345	11.17	0.545195	-0.497526
0.5	-0.413423	8.51	0.663423	-0.447211
1	-0.249818	7.28	0.749818	-0.331169
	-0.249815 [†]	7.26 [†]		
	-0.329990*	5.45*		
2	0.145674	6.32	0.854326	-0.022214
5	1.487704	5.39	1.012296	1.119601
6	1.954286	5.23	1.045714	1.531754
8	2.901345	5.02	1.098655	2.380615
10	3.859941	4.87	1.140059	3.252203
	3.864990 [†]	4.87 [†]		

Tabla 5.3: Resultados de la energía total E_T y la energía de amarre E_b del estado $1u$ del ión molecular H_2^+ obtenidos por la aproximación variacional para diferentes campos magnéticos en la configuración perpendicular ($\theta = 90^\circ$) en comparación con la energía total E_H del átomo de Hidrógeno en el estado base $1s_0$ tomados de la referencia [52].[†] representa las energías obtenidas en [1].* representa las energías obtenidas en [19–22]. Todas las cantidades están en a.u. Todos los resultados presentados fueron calculados con una precisión de E-06 en las integrales variacionales.

5.3.1. Estabilidad del Estado $1u$.

En la Figura 5.7 se puede apreciar cómo la diferencia entre la energía del átomo de Hidrógeno y la energía total del estado $1u$ del ión molecular aumenta a medida que incrementa el campo magnético, lo que implica que la energía de disociación se vuelve negativa y por lo tanto el estado $1u$ del ion H_2^+ es menos estable a medida que el campo magnético incrementa.

Haciendo una interpolación lineal entre los valores de la energía total del estado $1u$ del ión molecular H_2^+ en ausencia de campo y el valor para el campo más débil considerado ($B = 0.1$ a.u.) se puede estimar el campo crítico a partir del cual el estado $1u$ deja de ser estable. Dicho campo crítico se encuentra en 2×10^{-3} a.u. El rango de estabilidad del estado $1u$ en la configuración perpendicular es por lo tanto bastante reducido si se compara con el rango de estabilidad de la configuración paralela en campos magnéticos externos.

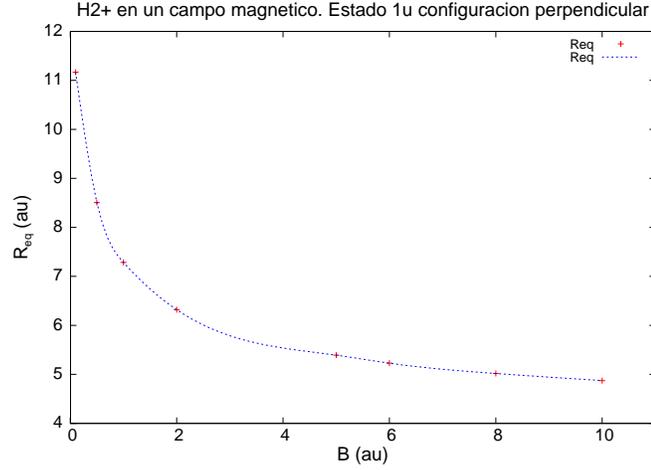


Figura 5.6: Distancia internuclear de equilibrio R_{eq} del ión molecular H_2^+ como función de la magnitud del campo magnético en la configuración perpendicular (cruces rojas), el ajuste con splines cúbicos cubico (línea azul) remarca la suavidad de la función.

Incluso se puede afirmar que la molécula es menos estable para campos magnéticos mucho mayores observando la curva en la figura 5.8.

5.3.2. Distribución Electrónica

A manera de ejemplo, se presenta en la Figura 5.9 la función de distribución de probabilidad electrónica (no-normalizada) para el estado $1u$ en la coordenada ϕ para un campo $B = 1$ a.u en la configuración perpendicular. La distribución de probabilidad electrónica en la coordenada ϕ se define como

$$|\psi|^2(\phi) = \int |\psi(\rho, \phi, z)|^2 \rho d\rho dz.$$

En este caso también aparecen dos picos en la Figura (5.5) que significan que el electrón se ubica en mayor probabilidad cerca de alguno de los dos protones ya que ambos, en la configuración perpendicular, se encuentran, en el plano xy , sobre el eje x , en $\vec{r}_1 = (-R/2, 0, 0)$ y $\vec{r}_2 = (R/2, 0, 0)$ específicamente (ver Figura 4.1). La función es simétrica en ϕ debido a la indistinguibilidad de los protones. El significado físico en la configuración perpendicular también representa un acoplamiento iónico.

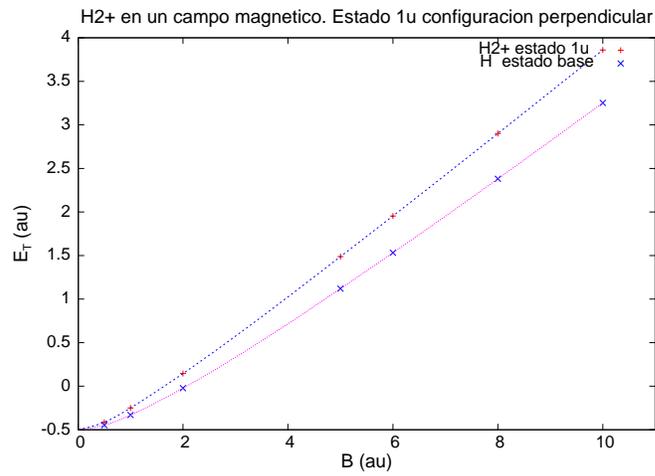


Figura 5.7: Energía total del ión molecular H_2^+ como función de la magnitud del campo magnético en la configuración perpendicular (línea rosada), comparada con la energía total del átomo de Hidrógeno (línea azul). En esta escala, se alcanzan a percibir diferencias entre las energías que crecen a medida que la intensidad del campo magnético aumenta.

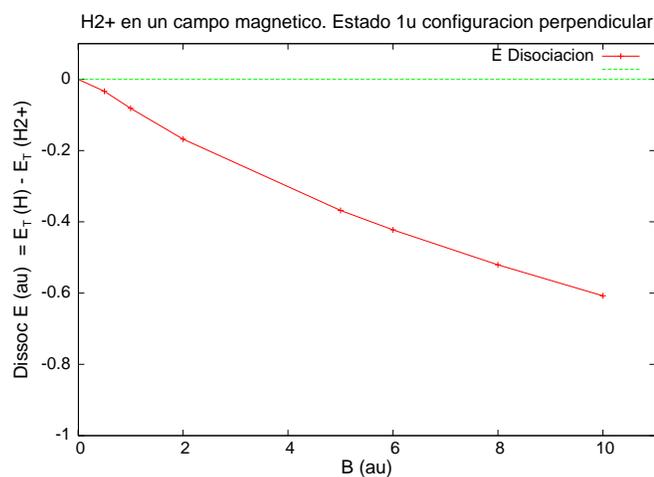


Figura 5.8: Energía de disociación como función de la magnitud del campo magnético B en la configuración perpendicular $\theta = 90^\circ$. El comportamiento de la energía de disociación es decreciente. En esta gráfica no se aprecia el pequeño dominio de campos magnéticos para el cual el estado $1u$ del ión H_2^+ es estable respecto de disociación a Hidrógeno más un protón.

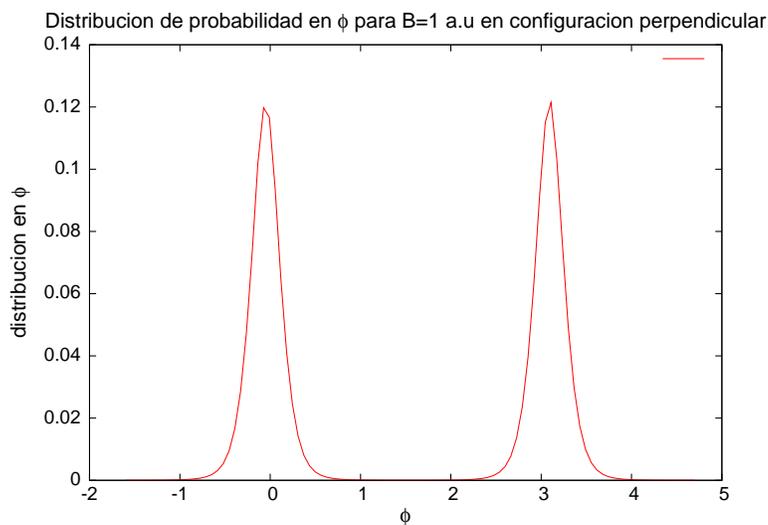


Figura 5.9: Función de distribución electrónica $|\psi|^2(\phi)$ para el electrón en el estado $1u$ de la molécula H_2^+ en un campo $B = 1$ a.u. en la configuración perpendicular.

5.4. Configuraciones Inclinas

5.4.1. Curvas E_T vs θ

Los comportamientos del ión molecular H_2^+ entre las configuraciones de máxima simetría ($0^\circ, 90^\circ$) también se estudiaron en campos magnéticos con intensidades de $B = 0.1$ a.u y $B = 1$ a.u. Para estos cálculos se utilizó la nueva propuesta de Ansatz incluyendo un término cruzado en los orbitales de Landau en el programa `h2+new.f`. El número total de parámetros variacionales, incluyendo la distancia internuclear como un parámetro variacional, es de 23 parámetros.

Uno de los resultados más relevantes de esta tesis es que al variar la inclinación del campo magnético con respecto al eje molecular, se encontró que las configuraciones de máxima simetría ($\theta = 0^\circ, 90^\circ$) corresponden a los extremos de energía como función del ángulo de inclinación. Esta afirmación se fundamenta con los resultados presentados en las figuras 5.10 y 5.11, donde se aprecia un mínimo en $\theta = 0^\circ$ y un máximo en $\theta = 90^\circ$ para la energía total del estado $1u$ del ión molecular H_2^+ para dos campos magnético externos representativos de intensidad $B = 0.1$ a.u. y $B = 1$ a.u.

Sin embargo, no todas las inclinaciones son estables ante el decaimiento $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + p$. Se sabe que la configuración paralela es estable y la energía de disociación es positiva, mientras que la configuración perpendicular no lo es para campos magnéticos de magnitud $B = 0.1$ a.u y $B = 1$ a.u como se puede apreciar en las Figuras 5.3 y 5.8.

En la Figura 5.10 se presentan los resultados variacionales de la energía total E_T como función del ángulo de inclinación θ para un campo magnético $B = 0.1$ a.u. En la gráfica se manifiesta un ángulo crítico, a partir del cual el ión molecular H_2^+ deja de ser estable. Dicho punto crítico se encuentra aproximadamente en $\theta_{cr} \simeq 9^\circ$. Este valor se encontró utilizando un ajuste con splines cúbicos a los puntos de la energía calculados con el Ansatz que incluye términos cruzados xz en el orbital de Landau. El ángulo crítico si no se incluye dicho término cruzado es mucho más pequeño $\theta_{cr} = 1.53^\circ$. Esto nos da una perspectiva de la importancia de incluir el término cruzado en el Ansatz variacional. La mejora en la precisión es tal que se incrementa de manera considerable el rango de estabilidad del estado $1u$ del ión ante rotaciones.

En la Tabla 5.4 se presentan los resultados variacionales de la energía total E_T y la distancia internuclear de equilibrio R como función del ángulo

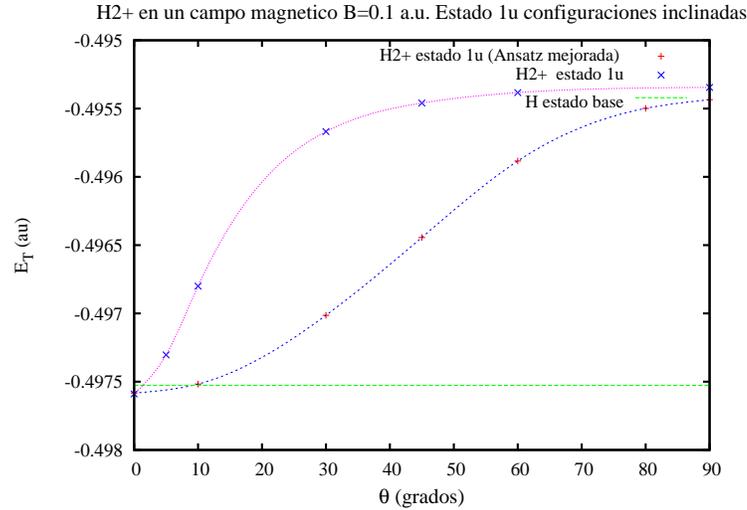


Figura 5.10: Energía total del estado $1u$ del ión molecular H_2^+ como función del ángulo θ formado entre el eje molecular orientado a lo largo del eje- z y el campo magnético \vec{B} con magnitud $B = 0.1$ a.u. La línea verde representa la energía total del átomo de Hidrógeno. La línea azul representa la energía calculada utilizando la función de prueba compuesta por una combinación lineal de un Ansatz del tipo (4.14) y dos Ansätze del tipo (4.15) que incluyen un término cruzado xz . La línea rosada representa los resultados obtenidos utilizando una función de prueba compuesta por una combinación lineal de un Ansatz del tipo (4.6) y dos Ansätze del tipo (4.8) sin término cruzado. El ángulo crítico si se considera la nueva función de prueba está en $\theta = 9^\circ$

de inclinación θ para un campo magnético $B = 0.1$ a.u. En esa tabla se aprecia una disminución en la distancia internuclear de equilibrio R a medida que el ángulo de inclinación se incrementa, así como un aumento en la energía total. Además, si se comparan las energías producidas por las diferentes funciones de prueba, se observa una mejora notable en las energías producidas por el Ansatz que contiene el término cruzado.

Del mismo modo se realizó un análisis para un campo magnético $B = 1$ a.u.

En la Figura 5.11 también se aprecia un incremento en la energía total del ión molecular H_2^+ como función del ángulo θ de orientación del campo magnético.

θ	E_T (a.u.)	R_{eq} (a.u.)	E^\dagger (a.u.)
0.0	-0.497583	12.43	-0.497583 [†]
10.0	-0.497517	12.22	-0.496800 [†]
30.0	-0.497014	12.18	-0.495668 [†]
60.0	-0.495884	11.90	-0.495383 [†]
80.0	-0.495498	11.45	
90.0	-0.495435	11.20	-0.495345 [†]

Tabla 5.4: Datos de la curva E vs θ para el estado $1u$ del ión molecular H_2^+ en presencia de un campo magnético $B = 0.1$ a.u. en diferentes inclinaciones con respecto al eje molecular obtenidos con la función de prueba compuesta por una combinación lineal de un Ansatz del tipo (4.14) y dos Ansatz del tipo (4.15). [†] representa las energías obtenidas utilizando una función de prueba compuesta por una combinación lineal de un Ansatz del tipo (4.6) y dos Ansätze del tipo (4.8) que no incluyen término cruzado. Para un campo magnético $B = 0.1$ la energía del límite disociativo del átomo de Hidrógeno es -0.497527 .

La Tabla 5.5 corresponde a los valores de la figura 5.11.

En la Tabla 5.5 se aprecia que la distancia internuclear R disminuye como función del ángulo θ de orientación del campo magnético. Además, también se hace explícita una mejoría en las energías variacionales usando la función de onda incluyendo el término cruzado con respecto a las reportadas en [1]. Esta mejora en la energía con respecto a la reportada en [1] es del orden $\sim 10.2\%$ en el caso de $\theta = 45^\circ$. La mejora es significativa y representa la importancia de incluir el término cruzado en el nuevo Ansatz, sin embargo no modifica el comportamiento cualitativo (ver Figura 5.11).

La Figura 5.12 representa un acercamiento de la Figura 5.11 en la zona del ángulo crítico, donde el ión molecular H_2^+ deja de ser estable. En la figura se aprecia que dicho ángulo crítico se encuentra en $\theta_c = 0.97^\circ$ usando un ajuste de csplines para un campo magnético $B = 1$ a.u.

Los parámetros de la norma también varían suavemente como función de la inclinación del campo.

La Figura 5.13 muestra cómo el potencial se optimiza en la norma simétrica para la configuración paralela $\theta = 0^\circ$ y se va convirtiendo en la norma de Landau conforme aumenta la inclinación hasta llegar a $\theta = 90^\circ$.

Analizando los resultados presentados en el capítulo anterior, se observa

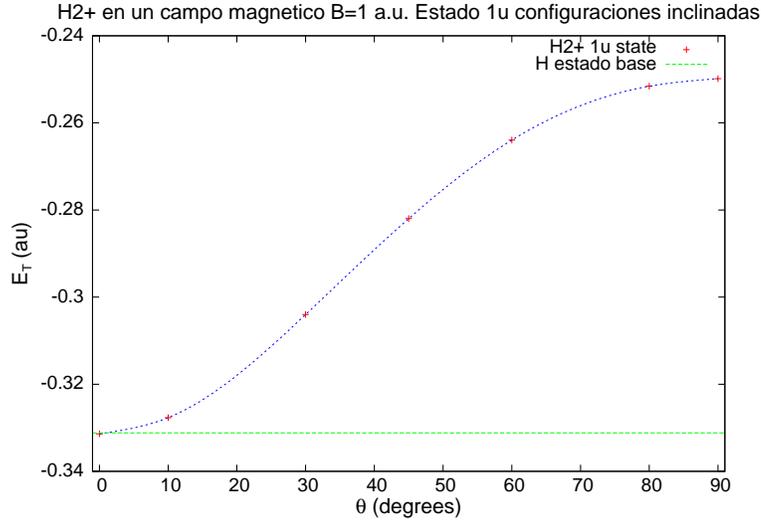


Figura 5.11: Energía total del estado $1u$ del ión molecular H_2^+ como función del ángulo θ formado entre el eje molecular orientado a lo largo del eje- z y el campo magnético \vec{B} con magnitud $B = 1$ a.u. La línea verde representa la energía total del átomo de Hidrógeno.

en las Tablas 5.1 y 5.3 que hay diferencias significativas en las energías del estado $1u$ del ión molecular en las configuraciones de máxima simetría, siendo siempre las energías de la configuración perpendicular mayores a las energías de la configuración paralela. La diferencia se incrementa a medida que la magnitud del campo magnético aumenta, como se puede apreciar de mejor manera en la Figura 5.14.

Esta diferencia de energías entre las configuraciones de máxima simetría, corresponde a la disminución en el ángulo crítico θ_{cr} observado para un campo $B = 1$ a.u. Respecto del correspondiente ángulo crítico obtenido para un campo $B = 0.1$ a.u. Basados en este resultado se puede afirmar que la molécula soporta rotaciones más grandes en campos magnéticos débiles y se vuelve rígida a medida que la intensidad de campo magnético externo se incrementa.

θ	E_T (a.u.)	R_{eq} (a.u.)
0.0	-0.331403	9.57
	-0.331355 [†]	9.73 [†]
10.0	-0.327680	9.05
30.0	-0.304002	8.60
45.0	-0.281976	8.10
	-0.254521 [†]	6.59 [†]
60.0	-0.263948	7.50
80.0	-0.251663	7.35
90.0	-0.249852	7.28
	-0.249815 [†]	7.26 [†]

Tabla 5.5: Datos de la curva E vs θ para el estado $1u$ del ión molecular H_2^+ en presencia de un campo magnético $B = 1$ a.u. en diferentes inclinaciones con respecto al eje molecular. [†] representa los resultados obtenidos en [1] donde se utilizó una función de prueba compuesta por una combinación lineal de un Ansatz tipo (4.6) y un Ansatz del tipo (4.8). Para un campo magnético $B = 1$ la energía del límite disociativo del átomo de Hidrógeno es -0.331169 .

5.4.2. Superficie $E = E(R, \theta)$

Usando la generalización en la función de prueba incluyendo un término cruzado en el orbital de Landau se construyó una superficie de Energía como función de la distancia internuclear R y el ángulo de inclinación del campo magnético θ con respecto del eje molecular, para un campo externo característico $B = 1$ a.u. a manera de ejemplo.

En la Figura 5.15 se aprecia que los extremos de energía son las configuraciones de máxima simetría ($\theta = 0^\circ$ y $\theta = 90^\circ$) exhibiendo una suavidad en ambos parámetros.

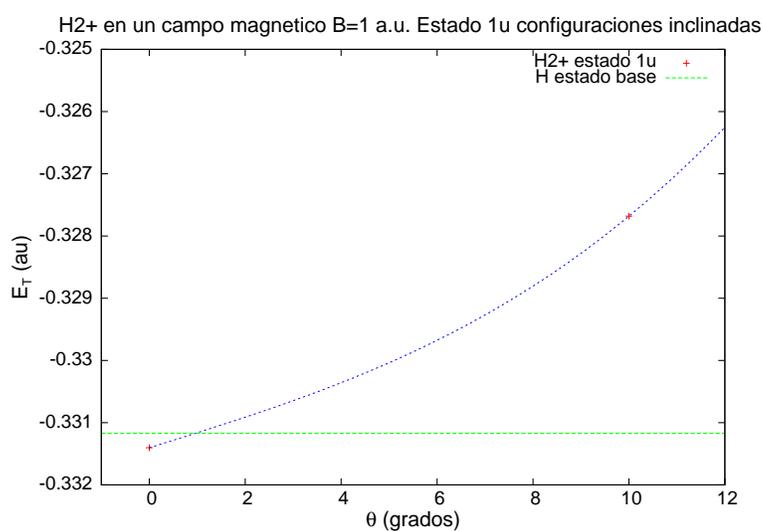


Figura 5.12: Energía total del ión molecular H_2^+ como función del ángulo θ formado entre el eje molecular R y el campo magnético \vec{B} con magnitud $B = 1$ a.u con acercamiento en el cruce de energías. La línea verde representa la energía total del átomo de Hidrógeno. El ángulo crítico se encuentra en $\theta = 0.97^\circ$.

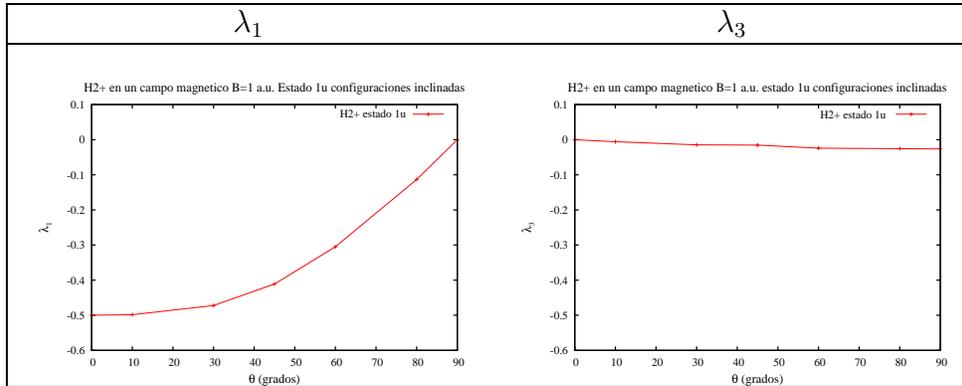


Figura 5.13: Parámetros λ del potencial vectorial óptimo en función de la inclinación del campo magnético θ para una magnitud del campo $B = 1$ a.u. En la configuración paralela ($\theta = 0$) la norma simétrica corresponde a $\lambda_1 = 1/2$ y $\lambda_3 = 0$, mientras la norma de Landau corresponde a $\lambda_1 = -1$ y $\lambda_3 = 0$. En la configuración perpendicular ($\theta = 90$) la norma simétrica corresponde a $\lambda_1 = 0$ y $\lambda_3 = -1/2$, mientras la norma de Landau corresponde a $\lambda_1 = 0$ y $\lambda_3 = 0$.

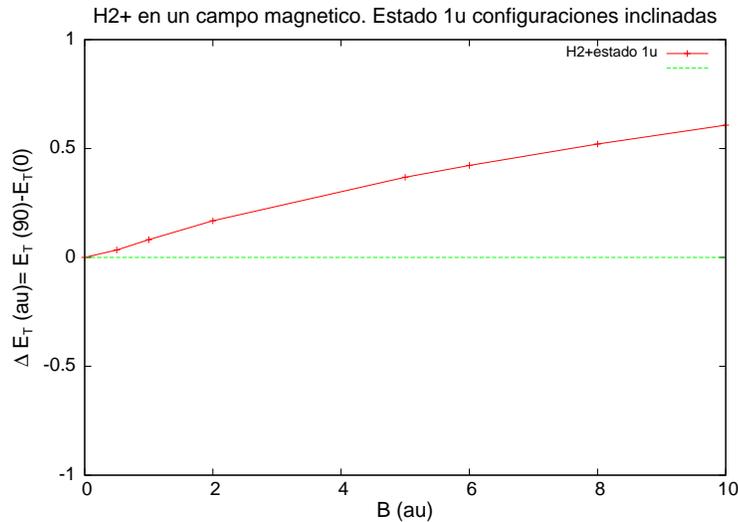


Figura 5.14: Diferencia de energías totales en el estado $1u$ del ión molecular H_2^+ entre las configuraciones de máxima simetría como función del campo magnético externo. $\Delta E_T = E_T(90^\circ) - E_T(0^\circ)$

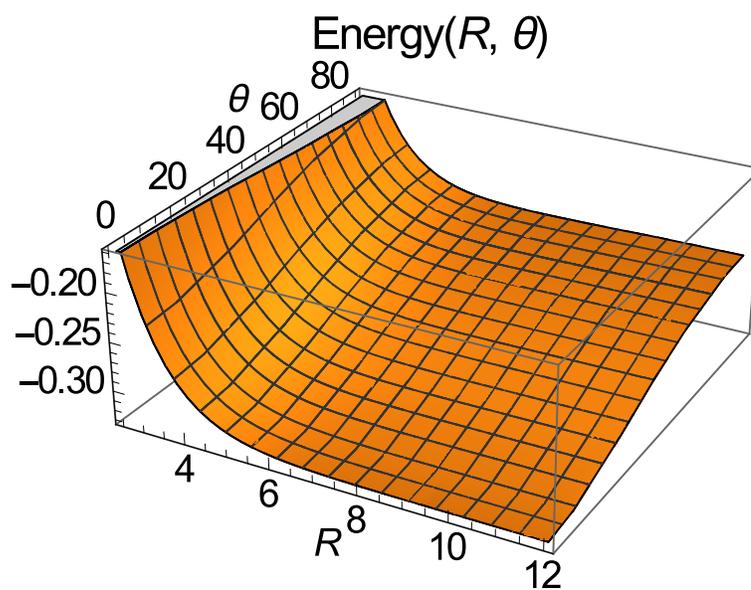


Figura 5.15: Superficie de Energía total del estado $1u$ del ión molecular H_2^+ como función de R y θ . La superficie muestra la suavidad en ambos parámetros y pone de manifiesto las configuraciones de máxima simetría como extremos de energía.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

Se realizó un estudio del estado base de paridad negativa $1u$ del ión molecular H_2^+ en presencia de un campo magnético con orientación arbitraria en la aproximación de Born-Oppenheimer en el marco de la aproximación no-relativista en donde suponemos que la ecuación de Schrödinger describe correctamente al sistema. Se empleó el método variacional usando funciones de prueba diseñadas para describir la física del problema. A partir de los resultados variacionales llegamos a las siguientes conclusiones:

- Se encontró un dominio de estabilidad del estado $1u$ del ión molecular H_2^+ para valores de campos magnéticos definido desde la molécula libre de campo externo $B = 0$ a.u. hasta $B_{cr} = 6.6$ a.u. en la configuración paralela, en donde $\text{H}_2^+ (1u) \rightarrow \text{H} + \text{p}$.
- Se encontró que en la configuración perpendicular el dominio de estabilidad del estado $1u$ del ión molecular H_2^+ es muy reducido, dejando de ser estable cuando el campo externo alcanza un valor de $B_{cr} = 2 \times 10^{-3}$ a.u.
- En un campo magnético externo $B = 1$ a.u. aparece un ángulo crítico $\theta_c = 0.97^\circ$ de inclinación del campo magnético con respecto al eje molecular donde el ión molecular deja de ser estable ante el decaimiento

$\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + p$. Para un campo externo $B = 0.1$ a.u. dicho ángulo crítico se encuentra en $\theta_c = 9^\circ$.

- La distancia internuclear de equilibrio R del ión molecular H_2^+ decrece conforme el ángulo de inclinación θ del campo magnético aumenta, a pesar de no ser estable en el estado $1u$ para ángulos grandes.
- La diferencia de energías en el estado $1u$ entre las configuraciones de máxima simetría incrementa como función del campo magnético.
- Se mejoran los resultados reportados en [1] obteniéndose energías totales del ión molecular menores, introduciendo una tercer función de prueba, sin contradecir los resultados cualitativos. Esto puede considerarse como una evidencia de la convergencia de los resultados variacionales.
- La nueva propuesta de función de prueba, reproduce los resultados en las configuraciones de máxima simetría y mejora las configuraciones de inclinación intermedia de manera importante.
- La norma óptima para la orientación del ión molecular en el estado $1u$ con respecto a una dirección arbitraria del campo magnético es: en la configuración paralela ($\theta = 0^\circ$) la norma simétrica, mientras que para la configuración perpendicular ($\theta = 90^\circ$) es la norma de Landau. Para casos intermedios la norma óptima en una interpolación entre ambas.
- Se corrobora que las configuraciones de máxima simetría $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ representan los extremos de energía para el estado $1u$ del ión molecular H_2^+ , de acuerdo con el Teorema de Hellman-Feynman.
- El estado $1u$ del ión molecular H_2^+ en la configuración paralela soporta al menos un nivel de energía vibracional en un campo magnético $B = 1$ a.u.
- De acuerdo con el método variacional utilizado en esta tesis se concluye que para el estado $1u$ del ión molecular H_2^+ la configuración óptima de orientación del eje molecular con respecto al campo magnético es la configuración paralela.
- En el rango de campos magnéticos para el cual el estado $1u$ es estable, se tienen dos estados ($1g$ y $1u$) electrónicos estables del ión H_2^+ .

Esto pudiera ser de relevancia para entender los espectros de emisión provenientes de las estrellas enanas blancas magnetizadas.

- La transición del ión molecular H_2^+ del estado $1u$ al estado base $1\sigma_g$ emite en una energía de 0.143557 a.u (3.91 eV) en el espectro. (región ultravioleta).

Trabajo a futuro

- Salir de la aproximación de Born-Oppenheimer (considerar masas de los protones finitas) conllevaría a un incremento en la energía total del ión molecular H_2^+ por lo que el dominio de estabilidad probablemente cambie. El hecho de que el estado $1u$ en ausencia de campo magnético se mantenga estable más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer nos lleva a pensar que probablemente esta propiedad se mantenga en presencia de campos magnéticos externos.
- Calcular los niveles rotacionales, de manera similar como se calculó los niveles vibracionales y determinar si la molécula soporta o no el primer nivel ante el decaimiento $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + p$.
- Dado que la nueva propuesta de función de prueba modifica únicamente el orbital de Landau, podría aplicarse en el estado base $1g$ adquiriendo consecuencias importantes en las configuraciones inclinadas, donde el ión molecular H_2^+ es más estable y soportaría más niveles rotacionales.

APÉNDICE A

Apéndices

A.1. Partícula Clásica en un Campo Magnético Externo

Una partícula con carga e y masa m en interacción con un campo electromagnético externo (\mathbf{E}, \mathbf{B}) experimenta una fuerza de Lorentz

$$\mathbf{F} = e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{B}}{c} \right), \quad (\text{A.1})$$

en donde c representa la velocidad de la luz en el vacío, y \mathbf{v} la velocidad de la partícula.

La proporción fuerza-carga puede escribirse en términos de los potenciales eléctrico ϕ y magnético \mathcal{A} usando las relaciones

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial t}, \quad (\text{A.2})$$

y

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathcal{A}, \quad (\text{A.3})$$

obteniéndose

$$\frac{\mathbf{F}}{e} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial t} + \frac{1}{c} [\nabla(\mathcal{A} \cdot \mathbf{v}) - (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathcal{A}]. \quad (\text{A.4})$$

Una vez obtenida esta forma de la fuerza de Lorentz en términos de los potenciales, se usa la forma de la derivada total temporal $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla$ para escribir

$$\frac{\mathbf{F}}{q} = -\nabla \left(\phi - \frac{\mathbf{v} \cdot \mathcal{A}}{c} \right) + \frac{d}{dt} \frac{\delta}{\delta \mathbf{v}} \left(\phi - \frac{\mathbf{v} \cdot \mathcal{A}}{c} \right). \quad (\text{A.5})$$

Asumiendo que la fuerza se puede definir como el negativo del gradiente de un potencial, de la ec. (A.5) se identifica el potencial, escrito en coordenadas generalizadas (q, \dot{q}) :

$$U(q, \dot{q}) = e \left(\phi - \frac{\mathbf{v} \cdot \mathcal{A}}{c} \right). \quad (\text{A.6})$$

Así, el Lagrangiano está dado por la resta de las energía cinética y potencial

$$L = T - V = \frac{m\dot{\mathbf{v}}^2}{2} - e \left(\phi - \frac{q_i A_i}{c} \right). \quad (\text{A.7})$$

Una vez conocido el Lagrangiano del sistema, es posible obtener el momento asociado a la coordenada generalizada q_i

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = m\dot{q}_i + \frac{eA_i}{c}, \quad (\text{A.8})$$

y el Hamiltoniano del sistema es

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} \left(p_i - \frac{eA_i}{c} \right)^2. \quad (\text{A.9})$$

De la Ec. (A.7) se destaca que la cantidad de Jacobi conservada no es precisamente la suma de las energías cinética y potencial ya que el potencial tiene dependencia de la velocidad.

Es ampliamente conocido que las soluciones a las ecuaciones de movimiento de este sistema son trayectorias helicoidales cuando no existe campo eléctrico \vec{E} y el campo magnético es constante en la dirección z . Las ecuaciones de movimiento son

$$x = x_0 + \left(\frac{\dot{x}_0}{\omega_B} \right) \cos(\omega_B t), \quad (\text{A.10})$$

$$y = y_0 + \left(\frac{\dot{y}_0}{\omega_B} \right) \sin(\omega_B t), \quad (\text{A.11})$$

$$z = \dot{z}_0 t \quad (\text{A.12})$$

si las condiciones iniciales son $\mathbf{r} = (x_0, y_0, 0)$ y $\dot{\mathbf{r}} = (\dot{x}_0, 0, \dot{z}_0)$. En el plano perpendicular al campo la trayectoria es circular, mientras en la coordenada paralela al campo el momento se conserva. La trayectoria circular tiene radio

$$r = \frac{\dot{x}_0}{\omega_B}, \quad (\text{A.13})$$

y frecuencia

$$\omega = \frac{eB}{mc}. \quad (\text{A.14})$$

Esta frecuencia se le llama frecuencia ciclotrónica. Es importante mencionar que el radio que describe la órbita es inversamente proporcional al campo magnético y directamente proporcional a la velocidad inicial, por lo que entre más grande sea el campo magnético más pequeño será el radio de la órbita.

A.2. Orbitales de Landau

El hamiltoniano de una partícula en interacción con un campo magnético externo es

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{p} - \frac{e\mathcal{A}}{c} \right)^2 \quad (\text{A.15})$$

análogo al hamiltoniano clásico, sin embargo en cuántica es un operador.

Si se tiene un campo magnético externo en una sola dirección $\mathbf{B} = B\hat{z}$, existe una libertad de norma $\mathcal{A} \mapsto \mathcal{A} + \nabla\chi$ para elegir el potencial vector dado que al introducir un gradiente no altera las propiedades físicas del campo externo $\mathbf{B} = \nabla \times (\mathcal{A} + \nabla\chi) = \nabla \times \mathcal{A}$.

Durante este desarrollo se utiliza la norma simétrica para el potencial vector $\mathcal{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0)$ ya que es una de las normas que reproduce $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. Usando la norma simétrica en el desarrollo del hamiltoniano, la ecuación de Schrödinger toma la siguiente forma

$$\hat{H}\Psi = \frac{1}{2m}(\hat{p}^2 + \frac{eB}{c}(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) + \frac{e^2 B^2}{4c^2}(\hat{x}^2 + \hat{y}^2))\Psi = E\Psi \quad (\text{A.16})$$

que se ajusta mejor a una descripción en coordenadas cilíndricas (ρ, ϕ, z)

$$\hat{H}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \frac{eB\hat{L}_z}{2mc} + \frac{e^2 B^2 \hat{\rho}^2}{8mc^2} \right) \Psi = E\Psi. \quad (\text{A.17})$$

Es posible notar a simple vista que $[\hat{H}, \hat{p}_z] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$, por lo que ambos operadores son conservados con autovalores p_z y λ respectivamente. La conservación del momento angular y el momento en z es consecuencia de que el sistema es invariante en la coordenada z . La ecuación diferencial que representa (A.17) es totalmente separable en coordenadas cilíndricas usando la función de onda

$$\Psi(\rho, \phi, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{i}{\hbar} p_z z} e^{i\lambda\phi} R(\rho), \quad (\text{A.18})$$

obteniéndose para la parte radial la ecuación

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(R'' + \frac{R'}{\rho} - \frac{\lambda^2 R}{\rho^2} \right) + \left(E - \frac{p_z^2}{2m} - \frac{1}{8} m \omega_B^2 \rho^2 - \frac{1}{2} \lambda \omega_B \hbar \right) = 0 \quad (\text{A.19})$$

definiendo la frecuencia ciclotrónica como $\omega_B = eB/mc$.

Los autovalores de esta ecuación dan origen a los niveles de energía

$$E = \hbar\omega_B \left(n + \frac{1}{2} |\lambda| + \frac{1}{2} \lambda + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m}, \quad (\text{A.20})$$

conocidos como los niveles de Landau para una partícula en un campo magnético uniforme. Es importante notar que en el estado base donde $\lambda = 0$ se reproducen las energías de un oscilador armónico en una dimensión ρ .

Justo en el estado base cuando $n = \lambda = 0$ la energía magnética es $\frac{\hbar\omega}{2}$, o bien $\frac{B}{2}$ si se toman unidades atómicas. La energía magnética en el estado base es igual a la energía coulombiana del átomo de Hidrógeno en el estado base ($1 Ry$) cuando el campo alcanza una magnitud

$$B = \frac{mcE_C}{\hbar e} = 2.35 \times 10^9 G = 1u.a., \quad (\text{A.21})$$

es así como se define una unidad atómica para el campo magnético.

La función de onda radial correspondiente es

$$R(\rho) \sim e^{-\frac{\rho^2}{4a_B}} \times F(n, m+1, \rho^2 1a_B) \quad (\text{A.22})$$

donde $a_B = \sqrt{\hbar/m\omega_B}$ está determinada por la normalización. Esta función radial, conocida como factor de Landau, resulta importante en esta tesis ya que se utiliza como parte de la función de prueba para la describir de interacción magnética en el método variacional, combinada con la parte atómica para el estudio del ión molecular H_2^+ .

A.3. Orbitales de Landau II

El problema cuántico de un electrón moviéndose en presencia de un campo magnético uniforme (problema de Landau) es un problema bien conocido y discutido en prácticamente todos los libros de texto. En todas las discusiones de este problema, la dirección del campo magnético sugiere una elección natural del sistema de referencia y de las coordenadas más convenientes para describir el sistema. Por lo general, el eje z se elige en la dirección del campo magnético. Sin embargo, en los casos en donde hay más elementos que el campo magnético, la elección más conveniente del sistema de referencia pudiera ser diferente. Por ejemplo, en el caso de moléculas con uno o más ejes de simetría en presencia de un campo magnético uniforme, la elección del eje z pudiera ser poco clara o, incluso ambigua. La situación que nos concierne aquí es el de una molécula diatómica en presencia de un campo magnético uniforme que forma un ángulo arbitrario con el eje molecular cuya dirección elegimos como eje z . Para tener una mejor idea del problema, en este caso es conveniente primero describir el problema de un electrón en presencia de un campo magnético orientado arbitrariamente respecto del eje z . Por supuesto, las observables no dependen de la elección del sistema de referencia, pero las funciones propias pueden verse diferentes.

Se tiene un electrón en interacción con un campo magnético constante en dirección θ arbitraria con respecto del eje z . Supongamos además que el campo magnético está en el primer cuadrante del plano xz . En coordenadas cartesianas:

$$\mathbf{B} = B(\sin \theta, 0, \cos \theta), \quad \theta \in [0, \pi/2]. \quad (\text{A.23})$$

En analogía con el caso usual en donde el campo magnético está orientado según el eje z , se busca un vector $\vec{\rho}'$ que sea perpendicular a dicho campo (véase la fig. A.1). Este vector se puede encontrar mediante la relación

$$\vec{\rho}' = \mathbf{r} - \alpha \hat{B},$$

en donde $\alpha = \mathbf{r} \cdot \hat{B} = (x \sin \theta + z \cos \theta)$. Entonces

$$\begin{aligned} \vec{\rho}' &= (x, y, z) - (x \sin \theta + z \cos \theta)(\sin \theta, 0, \cos \theta) \\ &= (x \cos^2 \theta - z \sin \theta \cos \theta, y, z \sin^2 \theta - x \sin \theta \cos \theta), \end{aligned}$$

y el cuadrado de su magnitud es

$$|\vec{\rho}'|^2 = x^2 \cos^2 \theta + y^2 + z^2 \sin^2 \theta - 2xz \sin \theta \cos \theta. \quad (\text{A.24})$$

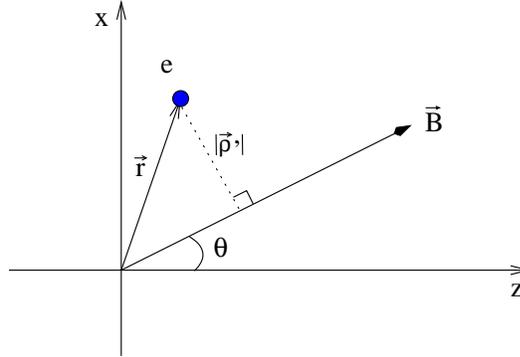


Figura A.1:

En las soluciones de Landau en la norma simétrica en donde se elige el campo constante en dirección z , la función de onda del estado base está dada por una función Gaussiana

$$\Psi_0 \sim e^{-B \rho^2/4},$$

correspondiente al estado base de un oscilador unidimensional en la coordenada cilíndrica ρ . Sin embargo, al inclinar el campo magnético y manteniendo el sistema de coordenadas fijo, la distancia más corta entre el electrón y el campo magnético es justamente $|\vec{\rho}'|$. Este vector puede obtenerse mediante una rotación del vector $\vec{\rho}$ en el plano perpendicular al eje y por un ángulo θ (véase la fig. A.1).

Del mismo modo, el potencial vectorial asociado al campo magnético inclinado puede elegirse en la forma ¹

$$\mathcal{A} = B(\lambda_1 y, \lambda_2 x + \lambda_3 z, \lambda_4 y), \quad (\text{A.25})$$

con las restricciones

$$\lambda_4 - \lambda_3 = \sin \theta,$$

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \cos \theta,$$

de modo que se reproduzca el campo en dirección $\mathbf{B} = B(\sin \theta, 0, \cos \theta)$. Si para este nuevo potencial vector, los parámetros λ toman los valores $\lambda_1 =$

¹De hecho esta forma es sugerida por la forma del potencial vectorial asociado con el campo inclinado (A.23) en la norma simétrica $\mathcal{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})$ (véase la ec. A.30).

$-\frac{1}{2} \cos \theta$, $\lambda_2 = \frac{1}{2} \cos \theta$, $\lambda_3 = -\frac{1}{2} \sin \theta$ y $\lambda_4 = \frac{1}{2} \sin \theta$ la norma se convierte en la conocida norma simétrica $\mathcal{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})$.

Así, utilizando el nuevo potencial vector (A.25), el Hamiltoniano (A.15) toma la forma

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} + \frac{B^2}{2} ((\lambda_2 x + \lambda_3 z)^2 + (\lambda_1^2 + \lambda_4^2) y^2), \quad (\text{A.26})$$

si se descarta la parte imaginaria del Hamiltoniano, que no juega ningún papel en el cálculo del estado base.

De acuerdo con (A.24), buscamos la función de onda del estado base en la forma

$$\Psi = e^{-B(\beta_1 x^2 + \beta_2 y^2 + \beta_3 z^2 + \beta_c xz)}, \quad (\text{A.27})$$

la cual es solución a la ecuación de Schrödinger $H\Psi_0 = E_0\Psi_0$ si se cumplen 5 condiciones

$$\begin{aligned} B(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) - E_0 &= 0, \\ -2\beta_2^2 + \frac{\lambda_1^2}{2} + \frac{\lambda_4^2}{2} &= 0, \\ -2\beta_1^2 - \frac{\beta_c^2}{2} + \frac{\lambda_2^2}{2} &= 0, \\ -2\beta_3^2 - \frac{\beta_c^2}{2} + \frac{\lambda_3^2}{2} &= 0, \\ -2\beta_c(\beta_1 + \beta_3) + \lambda_2\lambda_3 &= 0. \end{aligned}$$

Las 5 condiciones se cumplen justo cuando los parámetros β de la función de onda toman los valores

$$\beta_1 = \frac{\cos^2 \theta}{4}, \beta_2 = \frac{1}{4}, \beta_3 = \frac{\sin^2 \theta}{4}, \beta_c = -\frac{1}{2} \cos \theta \sin \theta.$$

Sustituyendo estos valores de los parámetros en la primera condición se encuentra que la energía del estado base es

$$E_0 = B/2,$$

exactamente igual que el primer orbital de Landau, indicando que la energía del sistema es independiente de la dirección del campo. Del mismo modo, la función de onda toma la forma

$$\Psi_0 = e^{-\frac{B}{4}(\cos^2(\theta) x^2 + y^2 + \sin^2(\theta) z^2 - 2 \sin(\theta) \cos(\theta) xz)}, \quad (\text{A.28})$$

o bien

$$\Psi_0 = e^{-\frac{B}{4}|\vec{r}'|^2} \quad (\text{A.29})$$

y por lo tanto la función de onda del estado base exacta para un campo magnético con inclinación θ respecto del eje z ($B = B(\sin \theta, 0, \cos \theta)$) está en términos de la distancia transversal más corta entre el electrón y la dirección del campo, y contiene un término cruzado en xz . El potencial vectorial correspondiente es

$$\mathcal{A} = \frac{B}{2}(-y \cos \theta, x \cos \theta - z \sin \theta, y \sin \theta). \quad (\text{A.30})$$

Así, en el caso usual, cuando se elige la dirección del campo magnético como eje- z , $\theta = 0$, se obtiene

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= e^{-\frac{B}{4}(x^2+y^2)}, \\ \mathcal{A} &= \frac{B}{2}(-y, x, 0), \end{aligned}$$

mientras que para el caso $\theta = 90^\circ$ la función de onda del estado base toma la forma

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= e^{-\frac{B}{4}(y^2+z^2)}, \\ \mathcal{A} &= \frac{B}{2}(0, -z, y). \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

A.4. Parámetros Variacionales

En este apéndice se presentan los parámetros variacionales óptimos obtenidos en la configuración paralela para los campos de máxima estabilidad $B = 1$ a.u. y $B = 2$ a.u.

$B (a.u)$	Parámetros lineales				
	A_1	A_2	A_3		
1	-0.0120	1.0000	-0.7594		
2	0.0147	1.0000	-0.7249		
	Parámetros $\{\alpha\}$				
	α_2	α_3	α_4	α_4	α_4
1	0.8577	0.0315	1.2149	0.0436	1.3176
2	0.6437	0.0298	1.2699	0.0455	1.4352
	Parámetros $\{\beta\}$				
	β_2	β_3	β_4		
1	3.2275	0.6005	0.9022		
2	0.5897	0.6771	0.8991		

Tabla A.1: Parámetros variacionales óptimos de la aproximación del ión molecular H_2^+ (estado $1u$) en la configuración paralela para los campos con mayor estabilidad $\sim 1 - 2$ a.u. Uno de los parámetros lineales se fija en la unidad para obtener la combinación lineal entre los diferentes Ansätze. En la configuración paralela no existe término cruzado en el orbital de Landau ni dependencia de la coordenada paralela al campo. Además $\beta_{ix} = \beta_{iy}$ ya que la norma óptima es la simétrica. Ver ecuaciones (4.14,4.15,4.16) para identificar los parámetros.

A.5. Niveles Vibracionales

A partir de la curva E vs R se puede estimar la posición de los niveles vibracionales nucleares más bajos. Para esto, podemos usar como primer paso una aproximación armónica cerca del punto de equilibrio, o bien podríamos usar los puntos $E(R)$ obtenidos variacionalmente y ajustar la curva a un potencial de Morse.

A.5.1. Energía Vibracional (Aproximación Armónica)

Con la curva de potencial electrónica podemos evaluar fácilmente la energía vibracional más baja en la aproximación armónica. Esta energía vibracional corresponde al movimiento longitudinal oscilatorio de los protones a lo largo del eje molecular. Aproximando la curva de potencial electrónica alrededor

de la posición de equilibrio R_{eq} por un potencial armónico de la forma

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

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

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

con $\mu = m_p/2$ la masa reducida de los dos protones. Las energías del oscilador unidimensional correspondientes son $E_n = \hbar\omega_{nucl}(n + 1/2)$, para $n = 0, 1, 2, \dots$. La energía de vibración más baja es

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

En unidades atómicas

$$E_0^{vib} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K}{\mu}}.$$

A.5.2. Energía Vibracional más Baja para el Estado $1u$ del Ión Molecular H_2^+

Usando los resultados variacionales de la Tabla A.2 para el estado $1u$ del ión molecular H_2^+ en configuración paralela con un campo de intensidad $B = 1$ a.u. obtenemos una energía vibracional $E_0^{vib} = 0.00014$ a.u. respecto del fondo del pozo ($E_0 = -0.331403$) y por lo tanto el primer nivel vibracional se encuentra aun por debajo de la energía de disociación $E_H = -0.331169$. En conclusión podemos decir que el pozo de potencial vibracional soporta al menos un estado vibracional de los núcleos.

El potencial de Morse tiene la forma

$$\begin{aligned} V_{Morse}(R) &= D_{eq}((1 - e^{-\beta(R-R_{eq})})^2 - 1) + E_0, \\ &= D_{eq}(e^{-2\beta(R-R_{eq})} - 2e^{-\beta(R-R_{eq})}) + E_0. \end{aligned}$$

Para $R = R_{eq}$, se obtiene la energía en el mínimo del potencial $V_{Morse}(R_{eq}) = E_0 - D_{eq}$, mientras que para $R \rightarrow \infty$, $V_{Morse}(R \rightarrow \infty) = E_0$ se obtiene la energía del sistema en el límite de disociación.

R (a.u.)	E (a.u.)
6.56753327	-0.32918230
8.50000000	-0.33131192
8.96753327	-0.33138095
9.16753327	-0.33139424
9.36753327	-0.33140108
9.56753327	-0.33140287
9.76753327	-0.33140199
9.96753327	-0.33139756
10.16753327	-0.33138902
10.50000000	-0.33137463
12.56753327	-0.33127246
15.96753327	-0.33117655

Tabla A.2: Datos de la curva E vs R para el estado $1u$ del ión molecular H_2^+ en presencia de un campo magnético $B = 1$ a.u. en configuración paralela con el eje molecular. Los datos pueden ajustarse a un potencial de Morse con parámetros $D_e = 0.0002411$, $\beta = 0.469037$, $E_0 = -0.331164$, y $\omega_e = 0.00034$. El nivel vibracional más bajo corresponde a $n = 0$, $E_0^{vib} = 0.00016997$ y se encuentra dentro del pozo de potencial.

La ecuación de Schrödinger en unidades atómicas es

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + D_{\text{eq}} (e^{-2\beta(R-R_{\text{eq}})} - 2e^{-\beta(R-R_{\text{eq}})}) \right] \psi(R) = \mathcal{E} \psi(R),$$

con $\mathcal{E} = E - E_0$.

Experimentalmente los parámetros importantes son la energía de disociación D_{eq} y la frecuencia de vibración fundamental ω_e . Esta última la obtenemos de la expresión

$$\beta = \omega_e \sqrt{\mu/2D_{\text{eq}}},$$

con $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ la masa reducida. Los niveles de energía vibracional son

$$\mathcal{E}_n = \omega_e (n + 1/2) - \frac{\omega_e^2}{4D_e} (n + 1/2)^2 \quad n = 0, 1, \dots, n_{\text{max}}$$

En unidades atómicas (donde $m_e \equiv 1$) la masa del protón es $m_p \sim 1836$, y por lo tanto y la masa reducida del ión molecular H_2^+ es ($m_1 = m_2 = m_p = 1836$),

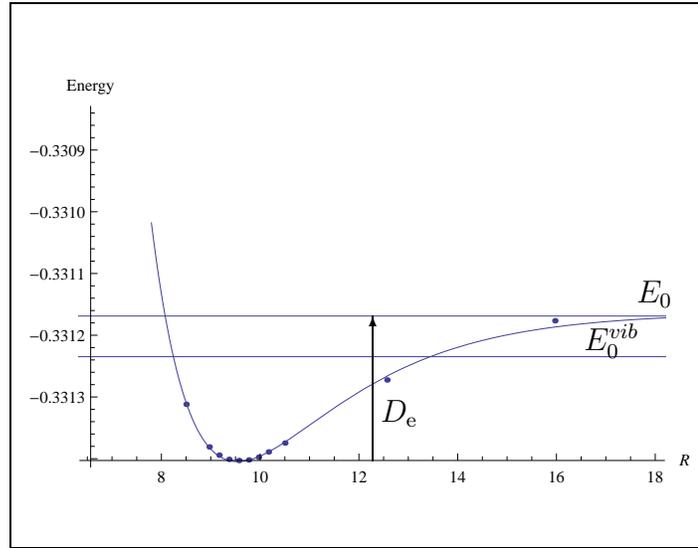


Figura A.2: Potencial de Morse

$$\mu = m_p/2 = 918.$$

A.6. Comparación con Otros Estudios

El ión molecular H_2^+ es uno de los sistemas Coulombianos más estudiados tanto en el caso libre como en campos magnéticos. En particular, se debe a la importancia que tiene este ión molecular en diversas áreas como la astrofísica, la física atómica y molecular, la física de estado sólido y en la física de plasmas (ver los artículos de revisión [36–38], el libro [39] y las referencias allí citadas).

Los primeros estudios del ión H_2^+ en campos magnéticos fuertes fueron llevados a cabo en [11] (ver también [12, 32]). La mayoría de los estudios sobre el ión H_2^+ se enfocaron en el estudio del estado base $1\sigma_g$ para el caso de la configuración paralela (ver por ejemplo [11–18]). En prácticamente todos los estudios se asume una consideración no-relativista basada en el uso de la ecuación de Schrödinger, lo que está justificado para campos magnéticos hasta el límite de Schwinger $B \sim 4.414 \times 10^{13}$ G (ver p. ej. [55]). Configuraciones inclinadas han sido estudiada en [19–22, 42, 43, 49, 56–59]. Estudios más recientes fueron llevados a cabo en el dominio de campos magnéticos $10^9 - 4.414 \times 10^{13}$ G en [59] también dentro de la aproximación no-relativista

con protones infinitamente masivos. A la fecha, no se tiene conocimiento de cálculos relativistas y/o mas allá de la aproximación de Born-Oppenheimer para el ión molecular H_2^+ en campos magnéticos fuertes.

A.6.1. Cálculos Recientes para el Estado $1u$ del Ión Molecular H_2^+

En 2012, se publicó en la revista Science un artículo en donde se sugiere que en presencia de campos magnéticos fuertes el mecanismo de enlace óptimo para moléculas diatómicas se lleva a cabo en la configuración perpendicular entre el eje molecular y la dirección del campo magnético [60]. En particular, en [60] se sugiere que el enlace perpendicular paramagnético explica el enlace de la molécula H_2 en el estado triplete y de la molécula He_2 en el estado singulete.

Esta especulación ha despertado el interés por estudiar a los sistemas moleculares diatómicos en campos magnéticos con orientaciones arbitrarias, en especial los estados excitados más bajos. Tal es el caso de la referencia [61] donde se usó el método variacional basado en un conjunto base de funciones Gaussianas con 260-1200 orbitales moleculares para investigar el estado $1u$ del ión H_2^+ en campos magnéticos no-paralelos con respecto del eje molecular. Los resultados presentados en [61] están en drástica contradicción con los resultados obtenidos en la presente tesis. Por esta razón se ha decidido hacer una comparación con esos resultados en un apéndice separado. En primer lugar, una de las diferencias principales es que en [61] se afirma que para campos suficientemente pequeños la configuración de equilibrio prefiere la orientación perpendicular, pero lo más sorprendente es que cuando el campo magnético se incrementa la orientación de equilibrio decrece y no coincide con ninguna de las configuraciones de máxima simetría para campos magnéticos entre $B = 10^9 \text{ G}$ y $B = 2.35 \times 10^{10} \text{ G}$. Este resultado está en franca contradicción con el principio básico derivado del Teorema de Hellman-Feynman discutido en la sección 5.1.1. Las Tablas A.3 y A.4 representan de manera cuantitativa una comparación entre los resultados obtenidos por diversos estudios. La Figura A.3 representa el comportamiento de los resultados como función del ángulo de inclinación entre el campo magnético y el eje internuclear del ión molecular H_2^+ de forma comparativa en ambos estudios.

En la Tabla A.4 existe una clara diferencia entre la configuración óptima para un campo $B = 1 \text{ a.u.}$, ya que para los estudios de Song *et al.* se encuentra

θ (grados)	E_T (a.u.)	R_{eq} (a.u.)
0	-0.497583	12.43
	-0.497570 [†]	12.32 [†]
	-0.497590*	12.38*
30	-0.497014	12.18
	-0.497594*	12.12*
45	-0.496444	11.97
	-0.497596*	11.89*
60	-0.495884	11.90
	-0.497600*	11.68*
90	-0.495435	11.20
	-0.497602*	11.49*

Tabla A.3: Energía total y su correspondiente distancia de equilibrio para el estado $1u$ del ión molecular H_2^+ en un campo magnético $B = 0.1$ a.u. en configuración inclinada. La energía total del átomo de Hidrógeno en un campo $B = 0.1$ a.u. es $E_T^H = -0.497526$ a.u. (Kravchenko et al.) [52]. * representa los resultados de Song *et al.* [61].

en la inclinación $\theta = 45^\circ$ del campo magnético con respecto al eje internuclear mientras que para los resultados de esta tesis la configuración óptima se alcanza en la configuración paralela $\theta = 0^\circ$.

Adicionalmente, se manifiestan otras discrepancias en los resultados de [61] con respecto a los presentados en esta tesis que se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Resultados incompatibles en el límite asintótico $R \rightarrow \infty$ (se pueden observar en las curvas de la energía como función de la distancia internuclear R en la referencia [61]).
- Extremos de energía fuera de las configuraciones de máxima simetría. Por ejemplo, para el campo externo $B = 1$ a.u. $E_T^{\text{Min}}(R, \theta)$ la configuración de equilibrio es alcanzada para $\theta = 45^\circ$.

Tanto en las Tablas A.3 y A.4 como en la Figura A.3 se presenta una dependencia poco clara de la energía total del ión H_2^+ con respecto al ángulo de inclinación en los resultados de la referencia [61]. Una ligera coincidencia cualitativa en ambos estudios, al menos en los dos campos magnéticos comparados, es una disminución de la distancia de equilibrio internuclear como

θ (grados)	E_T (a.u.)	R_{eq} (a.u.)
0	-0.331403	9.57
	-0.331355 [†]	9.73 [†]
	-0.331430*	9.58*
30	-0.304002	8.60
	-0.331766*	7.06*
45	-0.281976	8.10
	-0.254521 [†]	6.59 [†]
	-0.331828*	6.13*
60	-0.263948	7.50
	-0.331597*	5.64*
90	-0.249852	7.28
	-0.249815 [†]	7.26 [†]
	-0.331187*	5.38*

Tabla A.4: Energía total y su correspondiente distancia de equilibrio para el estado $1u$ del ión molecular H_2^+ en un campo magnético $B = 1$ a.u. en configuración inclinada. [†] representa los resultados de la referencia [1] obtenidos usando sólo dos Ansätze. La energía total del átomo de Hidrógeno en un campo $B = 0.1$ a.u. es $E_T^H = -0.497526$ a.u (Kravchenko et al.) [52]. * representa los resultados de Song *et al.* [61].

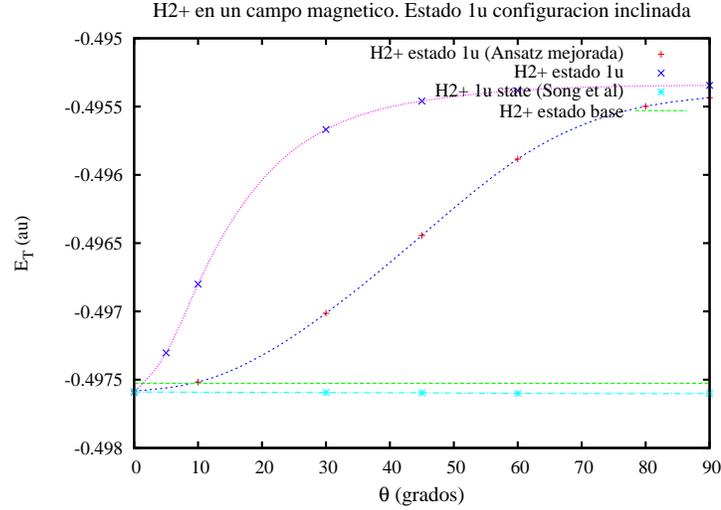


Figura A.3: Energía total del ión molecular H_2^+ en un campo magnético $B = 0.1$ a.u. como función del ángulo de inclinación θ entre el eje molecular y la dirección del campo magnético. La curva azul es la energía calculada utilizando la función de prueba compuesta por una combinación lineal de un Ansatz del tipo (4.14) y dos Ansätze del tipo (4.15) que incluyen un término cruzado xz . La curva rosada representa los resultados obtenidos utilizando una función de prueba compuesta por una combinación lineal de un Ansatz del tipo (4.6) y dos Ansätze del tipo (4.8) sin término cruzado. La línea verde horizontal representa la energía total del átomo de Hidrógeno $E_T^H = -0.497526$ a.u. [52]. La línea en azul claro representa los resultados obtenidos por Song *et al.* [61].

función de la inclinación, sin embargo cuantitativamente los valores difieren notablemente.

Dado el contraste contradictorio en las interpretaciones cualitativas entre los resultados presentados en esta tesis y la referencia [61] resultan necesarios estudios independientes para confirmar el comportamiento del estado $1u$ del ión molecular H_2^+ en un campo magnético externo.

Bibliografía

- [1] A. V. Turbiner and J. C. L. Vieyra, One-electron molecular systems in a strong magnetic field, *Physics Reports* **424**(6), 309 – 396 (2006).
- [2] S. Jordan, P. Schmelcher, W. Becken, and W. Schweizer, Evidence for helium in the magnetic white dwarf GD 229, *Astron. Astrophys.* **336**, L33–L36 (1998).
- [3] D. Sanwal, G. G. Pavlov, V. E. Zavlin, and M. A. Teter, Discovery of absorption features in the X-ray spectrum of an isolated neutron star, *ApJL* **574**, L61 (2002), astro-ph/0206195.
- [4] G. F. Bignami, P. A. Caraveo, A. De Luca, and S. Mereghetti, The magnetic field of an isolated neutron star from X-ray cyclotron absorption lines, *Nature* **423**, 725–727 (2003).
- [5] K. Mori, J. Chonko, and C. J. Hailey, Detailed spectral analysis of the 260 ksec XMM-Newton data of 1E1207.4-5209 and significance of a 2.1 keV absorption feature, *Astrophys. J.* **631**, 1082–1093 (2005), astro-ph/0407369.
- [6] A. V. Turbiner, J. C. López Vieyra, and N. L. Guevara, Charged hydrogenic, helium, and helium-hydrogenic molecular chains in a strong magnetic field, *Phys. Rev. A* **81**, 042503 (Apr 2010).

- [7] M. A. Ruderman, Matter in superstrong magnetic fields: the surface of a neutron star, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1306–1308 (1971), In IAU Symp. **53**, *Physics of Dense Matter*, (ed. by C.J. Hansen, Dordrecht: Reidel, p. 117, 1974).
- [8] M. A. Ruderman, Matter in Superstrong Magnetic Fields, in *Physics of Dense Matter*, edited by C. J. Hansen., pages 117–131, Boulder Colorado, U.S.A., 1974, Proceedings of IAU Symposium no. **53**, Dordrecht, Boston, Reidel.
- [9] S. Mereghetti, The strongest cosmic magnets: soft gamma-ray repeaters and anomalous X-ray pulsars, *Astron. Astrophys. Rev.* **15**, 225–287 (July 2008).
- [10] C. Angelié and C. Deutsch, Relativistic hydrogen atom in superstrong magnetic fields, *Physics Letters A* **67**, 353–354 (1978).
- [11] C. P. de Melo, R. Ferreira, H. S. Brandi, and L. C. Miranda, Hydrogen molecule ion in strong magnetic fields, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 676–679 (1976).
- [12] L. C. de Melo, T. K. Das, R. C. Ferreira, L. C. M. Miranda, and H. S. Brandi, The H_2^+ molecule in strong magnetic fields, studied by the method of linear combinations of orbitals, *Phys. Rev. A* **18**, 12–14 (1978).
- [13] J. M. Peek and J. Katriel, Hydrogen molecular ion in a high magnetic field, *Phys. Rev. A* **21**, 413–417 (1980).
- [14] J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, The h_2^+ ion in an intense magnetic field: Improved adiabatic approximations, *Ann. Phys.* **154**, 440–455 (1984).
- [15] M. Vincke and D. Baye, Variational study of the hydrogen molecular ion in very strong magnetic fields, *J. Phys. B* **18**, 167–176 (1985).
- [16] U. Wille, Magnetically dressed one-electron molecular orbitals, *Phys. Rev. A* **38**, 3210–3235 (1988).
- [17] U. Kappes and P. Schmelcher, Atomic orbital basis set optimization for ab initio calculations of molecules with hydrogen atoms in strong magnetic fields, *J. Chem. Phys.* **100**, 2878 (1994).

- [18] J. C. López-Vieyra, P. Hess, and A. V. Turbiner, H_2^+ ion in strong magnetic field: A variational study, *Phys. Rev. A* **56**, 4496–4500 (1997), astro-ph/9707050.
- [19] U. Kappes and P. Schmelcher, Electronic bond structure of the H_2^+ ion in a strong magnetic field: A study of the parallel configuration, *Phys. Rev. A* **51**, 4542–4557 (1995).
- [20] U. Kappes and P. Schmelcher, Adiabatic potential-energy surfaces of the H_2^+ ion in a strong magnetic field, *Phys. Rev. A* **53**, 3869–3883 (1996).
- [21] U. Kappes and P. Schmelcher, Adiabatic potential-energy surfaces for higher excited states of the H_2^+ ion in a strong magnetic field, *Phys. Rev. A* **54**, 1313–1317 (1996).
- [22] U. Kappes and P. Schmelcher, On the Topology of the adiabatic potential energy surfaces of the H_2^+ ion in a strong magnetic field, *Phys. Lett. A* **210**, 409–415 (1996).
- [23] H. Medel Cobaxin, A. Alijah, J. C. López Vieyra, and A. V. Turbiner, H_2^+ in a weak magnetic field, *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics* **48**(4), 045101 (Feb. 2015).
- [24] J. M. Peek, Discrete Vibrational States Due Only to LongâRange Forces: $2\hat{1}\hat{L}u+(2p\hat{1}u)$ State of H_2^+ , *The Journal of Chemical Physics* **50**(10) (1969).
- [25] A. V. Turbiner, Perturbation theory and variational principle in quantum mechanics, *Zh. Eksp. Teor. Fiz. [Sov. Phys. - JETP]* **79**, 1719 (1980), *Soviet Phys.-JETP* **52**, 868-876 (1980) (English Translation).
- [26] A. V. Turbiner, The eigenvalue spectrum in quantum mechanics and the nonlinearization procedure, *Usp. Fiz. Nauk.* **144**, 35–78 (1984), *Soviet Phys. – Uspekhi* **27**, 668 (1984) (English Translation).
- [27] A. V. Turbiner, On eigenfunctions in quarkonium potential model (perturbation theory and variational method). (In russian), *Yad. Fiz.* **46**, 204–218 (1987), *Sov. Journ. of Nucl. Phys.* **46**, 125 (1987) (English Translation).

- [28] F. James and M. Roos, Minuit - a system for function minimization and analysis of the parameter errors and correlations, *Computer Physics Communications* **10**, 343–367 (Dec. 1975).
- [29] A. Genz and A. Malik, An adaptive algorithm for numerical integration over an N-dimensional rectangular region, *J. Comput. Appl. Math.* **6**(4), 295–302 (1980).
- [30] J. Berntsen, T. O. Espelid, and A. Genz, An Adaptive Algorithm for the Approximate Calculation of Multiple Integrals, *ACM Trans. Math. Softw.* **17**(4), 437–451 (Dec. 1991).
- [31] Ø. Burrau, Berechnung des Energiewertes des Wasserstoffmolekel-Ions (H_2^+) im Normalzustand, *Naturwissenschaften* **15**(1), 16–17 (1927), in german.
- [32] C. S. Lai and B. Suen, Ionization energies of the hydrogen molecule ion in strong magnetic fields, *Can. J. Phys.* **55**, 609–614 (1977).
- [33] A. Turbiner and H. Olivares-Pilón, The H_2^+ molecular ion: a solution, *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics* **44**(10), 101002 (May 2011).
- [34] J. M. Peek, Eigenparameters for the $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ Orbitals of H_2^+ , *The Journal of Chemical Physics* **43**(9) (1965).
- [35] M. Hesse and D. Baye, Lagrange-Mesh calculations of the ground-state rotational bands of the H_2^+ and D_2^+ molecular ions, *J. Phys. B* , 139–154 (2002).
- [36] R. H. Garstang, Atoms in high magnetic fields, *Rep. Prog. Phys.* **40**, 105–154 (1977).
- [37] M. A. Liberman and B. Johansson, Properties of matter in ultrahigh magnetic fields and the structure of the surface of neutron stars, *Soviet Phys. - Usp. Fiz. Nauk.* **165**, 121–142 (1995), *Sov. Phys. Uspekhi* **38**, 117 (1995) (English Translation).
- [38] D. Lai, Matter in strong magnetic fields, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 629–661 (2001), astro-ph/0009333.

- [39] H. Ruder, G. Wunner, H. Herold, and F. Geyer, *Atoms in Strong Magnetic Fields*, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 1994.
- [40] P. M. S. Blackett, The Magnetic Field of Massive Rotating Bodies, *Nature* **159**, 658–666 (1947).
- [41] P. Schmelcher, L. S. Cederbaum, and H. D. Meyer, Adiabatic approximations for molecules in magnetic fields, in *NATO ASIC Proc. 323: Chemistry in Space*, page 421, 1991.
- [42] V. K. Khersonskij, Hydrogen molecular ion in the magnetic field of a neutron star. (I. Two-dimensional Potential Surface), *Astrophys. Space Sci.* **98**, 255–268 (1984).
- [43] D. M. Larsen, Hydrogen molecular ion in a magnetic field, *Phys. Rev. A* **25**, 1295–1304 (Mar 1982).
- [44] A. V. Turbiner, J. C. López-Vieyra, and A. Flores-Riveros, Ion H_2^+ can dissociate in a strong magnetic field, *Pisma v ZhETF* **73**, 196–199 (2001), *JETP Letters* **73** (2001) 176-179 (English Translation), astro-ph/0010080.
- [45] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon Press (Oxford - New York - Toronto - Sydney - Paris - Frankfurt), 1977.
- [46] J. C. López-Vieyra and A. V. Turbiner, One-electron systems in a strong magnetic field, *Phys. Rev. A* **62**, 022510 (2000), astro-ph/9911535.
- [47] A. V. Turbiner, J. C. López-Vieyra, and U. Solis, Predicted existence of H_3^{++} molecular ions in strong magnetic fields, *JETP Lett.* **69**(11), 844–850 (1999), *Pis'ma v ZhETF* **69**, 800-805 (1999), astro-ph/9809298.
- [48] J. C. López-Vieyra and A. V. Turbiner, H_3^{2+} molecular ion in a strong magnetic field: triangular configuration, *Phys. Rev. A* **66**, 023409 (2002), astro-ph/0203020.
- [49] D. R. Bringham and J. M. Wadehra, The hydrogen molecular ion in an arbitrary homogeneous magnetic field, *Astrophys. J.* **317**, 865–876 (1987).
- [50] D. M. Larsen, Ground state of the H_2^+ molecule in oblique magnetic fields, *Phys. Rev. A* **76**, 042502 (Oct 2007).

- [51] P. Schmelcher and L. S. Cederbaum, Crossings of potential-energy surfaces in a magnetic field, *Phys. Rev. A* **41**, 4936–4943 (May 1990).
- [52] Y. P. Kravchenko, M. A. Liberman, and B. Johansson, Exact solution for a hydrogen atom in a magnetic field of arbitrary strength, *Phys. Rev. A* **54**, 287–305 (1996).
- [53] X. Guan, B. Li, and K. T. Taylor, Strong parallel magnetic field effects on the hydrogen molecular ion, *J. Phys. B* **36**, 3569–3590 (2003).
- [54] A. V. Turbiner and J. C. Lopez Vieyra, Ground State of the H_3^+ Molecular Ion: Physics Behind, *The Journal of Physical Chemistry A* **117**(39), 10119–10128 (2013), PMID: 23581885.
- [55] D. Lai and E. E. Salpeter, Hydrogen molecules in a superstrong magnetic field: Excitation levels, *Phys. Rev. A* **53**, 152–167 (1996).
- [56] V. K. Khersonskij, Hydrogen molecular ion in the magnetic field of a neutron star. (II. Quadrupole Moment Tensor), *Astrophys. Space Sci.* **103**, 357–370 (1984).
- [57] V. K. Khersonskij, Hydrogen molecular ion in the magnetic field of a neutron star. (III. Rovibrational Spectrum), *Astrophys. Space Sci.* **117**, 47–64 (1985).
- [58] P. Schmelcher, L. S. Cederbaum, and U. Kappes, *Conceptual Trends in Quantum Chemistry*, chapter 'Molecules in Magnetic Fields: Fundamental Aspects', pages 1–51, Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [59] A. V. Turbiner and J. C. López-Vieyra, H_2^+ molecular ion in a strong magnetic field: ground state, *Phys. Rev. A* **68**, 012504 (2003), astro-ph/0212463.
- [60] K. K. Lange, E. I. Tellgren, M. R. Hoffmann, and T. Helgaker, A Paramagnetic Bonding Mechanism for Diatomics in Strong Magnetic Fields, *Science* **337**(6092), 327–331 (2012).
- [61] X. Song, C. Gong, X. Wang, and H. Qiao, Equilibrium configuration of the 1_u state of hydrogen molecular ion in a magnetic field, *Jour. Chem. Phys.* **139**(6), 064305 (aug 2013).