



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

PROPIEDADES VIBRACIONALES-ROTACIONALES Y  
ELECTRÓNICAS DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)**

PRESENTA:

SERGIO MATEOS CORTÉS

DIRECTOR DE TESIS: DR. EUGENIO LEY KOO

COMITÉ TUTORAL: DR. CARLOS F. BUNGE MOLINA  
DRA. ROCIO JÁUREGUI RENAUD



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

MÉXICO D.F. ENERO DE 2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

*A María Elena, mi madre  
y a la memoria de mi  
padre Rogelio Mateos.*

## *AGRADECIMIENTOS*

La parte de agradecimientos de una tesis, siempre es un apartado complicado de escribir por varias razones. En primer lugar porque no solamente es una sección que todo el mundo lee, sino que, además, es la única que la mayoría de la gente lee. En segundo lugar, por el problema de encontrar las palabras exactas y lo suficientemente vastas, para expresar lo que uno desea hacia todas aquellas personas e instituciones que hicieron posible la materialización de este trabajo.

He decidido comenzar con las instituciones que contribuyeron con los soportes académicos, de infraestructura y financieros. Aclaro que el orden en el cual éstas aparecen listadas, no enaltece a una ni menosprecia a la otra. Pues para mí, las dos merecen un respeto y aprecio muy particular. Gracias a la *Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)* por haberme dado la oportunidad real y desinteresada de recibir una cultura y una formación profesional de calidad y al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)* por haberme otorgado los medios económicos para realizar mis estudios.

En el aspecto académico, el primer y principal agradecimiento va dirigido a mi amigo y maestro que es también el director de esta tesis: Dr. Eugenio Ley Koo, quien me introdujo en el programa de doctorado en física y ha mostrado siempre una generosidad e interés por el trabajo sorprendentemente compatibles con su inverosímil agenda de compromisos. Muchas gracias Eugenio, por haberme enseñado el arte de confinar átomos y también por la paciencia y el apoyo que me has dispensado en estos años.

En segundo lugar, deseo expresar mi reconocimiento y gratitud a todos mis maestros por sus valiosas sugerencias e intervenciones que han dado lugar a los aciertos de este trabajo (los posibles errores son sólo míos).

A los sinodales: Dr. Salvador Cruz Jiménez, Dr. Rubén Santamaría Ortiz, Dr. José Recamier Angelini, Dr. Norberto Aquino Aquino, Dra. Rocío Jáuregui Renaud, Dr. Jorge Garza Olguín y Dr. Carlos F. Bunge Molina, quiero agradecerles la lectura, el tiempo, las sugerencias y comentarios que sobre este trabajo me han hecho y que, en gran medida, han contribuido a mejorarlo.

En el plano personal el primer agradecimiento va por supuesto dirigido a mi familia. Comenzando por los más cercanos y hasta los más lejanos, pues la familia es *bíblica* y muy unida. Desde los imprudentes que insistían en enterarse del tema y los detalles de la tesis, hasta los que preguntaban que para cuándo estaría terminada, pasando por los que siempre se han reído de la investigación en física, contribuyendo con sus bromas y buen humor a aligerar el peso, lo cual es siempre una ayuda.

En este mismo sentido, deseo expresar mi agradecimiento a todos los muchos *amigos* que tengo, pues los años me han enseñado que tenerlos cerca es una de las grandes bendiciones que la vida me ha otorgado. Siempre han estado presentes en los momentos de necesidad y con su apoyo y alegría han contribuido a hacer de este mundo un lugar habitable, y con frecuencia, incluso agradable.

No quiero terminar sin hacer la siguiente observación. Si me olvido de mencionar a alguien explícitamente, tenga la seguridad de que esto se debe solamente a mi mala memoria y no al hecho de que no valore y agradezca su ayuda.

Sergio Mateos Cortés  
México D.F. Enero de 2009.

## *LA GENTE QUE ME GUSTA*

Me gusta la gente que vibra,  
que no hay que empujarla,  
que no hay que decirle que haga las cosas,  
sino que sabe lo que hay que hacer y que lo hace.  
La gente que cultiva sus sueños hasta que esos sueños  
se apoderan de su propia realidad.

Me gusta la gente con capacidad para asumir las consecuencias de sus acciones,  
la gente que arriesga lo cierto por lo incierto para ir detrás de un sueño,  
quien se permite huir de los consejos sensatos  
dejando las soluciones en manos de nuestro padre Dios.

Me gusta la gente que es justa con su gente y consigo misma,  
la gente que agradece el nuevo día, las cosas buenas que existen en su  
vida, que vive cada hora con buen ánimo dando lo mejor de sí,  
agradecido de estar vivo, de poder regalar sonrisas, de ofrecer sus  
manos y ayudar generosamente sin esperar nada a cambio.

Me gusta la gente capaz de criticarme constructivamente y de frente,  
pero sin lastimarme ni herirme. La gente que tiene *tacto*.  
Me gusta la gente que posee sentido de la justicia.  
A éstos los llamo mis *amigos*.

Me gusta la gente que sabe la importancia de la alegría y la predica.  
La gente que mediante bromas nos enseña a concebir la vida con humor.  
La gente que nunca deja de ser aniñada.  
Me gusta la gente que con su energía contagia.

Me gusta la gente sincera y franca, capaz de oponerse con  
argumentos razonables a las decisiones arbitrarias.  
Me gusta la gente fiel y persistente, que no desfallece cuando de  
alcanzar objetivos e ideas se trata.

Me gusta la gente de criterio, la que no se avergüenza en reconocer que se equivocó o que no sabe algo. La gente que, al aceptar sus errores, se esfuerza genuinamente por no volver a cometerlos.

Me gusta la gente que piensa y medita internamente.  
La gente que valora a sus semejantes no por un estereotipo social ni como lucen.  
La gente que no juzga ni deja que otros juzguen.  
Me gusta la gente que tiene *personalidad*.

Me gusta la gente capaz de entender que el mayor error del ser humano es intentar sacarse de la cabeza aquello que no sale del corazón.

La sensibilidad, el coraje, la solidaridad, la bondad, el respeto, los valores, la alegría, la humildad, la fe, la felicidad, el tacto, la confianza, la esperanza, el agradecimiento, la sabiduría, los sueños y el amor para los demás y propio son cosas fundamentales para llamarse *gente*.

Con gente como ésa, me comprometo para lo que sea por el resto de mi vida, ya que por haber tenido esa gente a mi lado me doy por bien retribuido.

*Mario Benedetti*

Los buenos cristianos deben cuidarse de los científicos y de todos los que acostumbran a hacer profecías, aún cuando estas profecías se cumplan, pues existe el peligro de que hayan pactado con el diablo para obnubilar el espíritu y hundir a los hombres en el infierno.

*San Agustín. [Contra los académicos. 386 D.C.]*

Las ciencias no tratan de explicar, incluso apenas tratan de interpretar, construyen modelos, principalmente. Por modelo, se entiende una construcción matemática que, con la adición de ciertas interpretaciones verbales, describe los fenómenos observados. La justificación de tal construcción matemática es sólo y precisamente que se espera que funcione.

*Margittai Neumann János . (John von Neumann)  
[Theory of games and economic behavior, Princeton 1944]*

Sábetete, Sancho, que no es un hombre más que otro si no hace más que otro. Todas estas borrascas que nos suceden son señales de que presto ha de serenar el tiempo y han de sucedernos bien las cosas; porque no es posible que el mal ni el bien sean durables, y de aquí se sigue que, habiendo durado mucho el mal, el bien está ya cerca.

*Miguel de Cervantes y Saavedra. [Don Quijote (I, XV)]*



## RESUMEN

Este trabajo consta de cinco capítulos y se divide en dos partes: empleo y construcción de curvas de potencial molecular para el estudio de propiedades vibracionales-rotacionales y electrónicas de moléculas diatómicas. El capítulo 1 consiste en una introducción al tema, en donde se justifica el estudio de tales propiedades moleculares y se introduce al lector en la terminología, los diferentes modelos y aproximaciones y también los diversos métodos de solución. En el capítulo 2 se estudia el potencial de Hulthén. Se sabe que la ecuación de Schrödinger para este potencial admite una solución analítica para los estados con momento angular igual a cero, sin embargo, no ocurre lo mismo para otros estados de momento angular. El propósito de este capítulo es ilustrar que, en todo caso, estamos en posición de calcular de manera precisa, los eigenvalores de la energía y las eigenfunciones de tales estados usando el método variacional con una base de eigenfunciones hidrogenoides. Se presentan resultados numéricos confiables y se discute la posible aplicación de esta metodología para investigar otras funciones de potencial. El capítulo 3 está dedicado a investigar la estructura vibracional-rotacional del potencial  $A/r^4 - Z/r$  en que la presencia del término supersingular determina el comportamiento fuera de lo común de la función radial cerca del origen. El problema se aborda variacionalmente usando una base de eigenfunciones hidrogenoides moduladas por el factor  $\exp(-\alpha/r)$  que asegura el comportamiento correcto en la vecindad de la supersingularidad. La introducción de este factor implica que la base ya no es ortogonal y por lo tanto, para obtener los eigenestados, es necesario utilizar el procedimiento de diagonalización desarrollado por Löwdin en la referencia [50]. Al final del capítulo se incluyen resultados numéricos para diferentes valores del parámetro de intensidad del término supersingular. En el capítulo 4 se investiga el ion molecular del hidrógeno  $H_2^+$  dentro de cajas esféricas prolatas de paredes penetrables. Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer se calculan las energías electrónicas para separaciones fijas entre los núcleos, tanto para el sistema libre como en las situaciones de confinamiento. Se determina la dependencia con la presión de propiedades físicas como la energía del estado base, la longitud de enlace en equilibrio, las constantes de fuerza vibracionales, la polarizabilidad y el momento cuadrupolar para diferentes alturas de las barreras de confinamiento. Se presentan resultados numéricos de estas propiedades mediante una serie de tablas de datos y figuras incluidas al final de este capítulo y también se comparan nuestros resultados con los correspondientes resultados obtenidos por otros autores utilizando métodos de aproximación diferentes. Finalmente, en el capítulo 5, se incluyen, a manera de conclusiones, los puntos que constituyen los resultados sobresalientes del trabajo.

## ***ABSTRACT***

The thesis entitled *Vibrational-Rotational and Electronic Properties of Diatomic Molecules* consists of five chapters and is divided into two parts: use and construction of potential curves for the study of vibrational-rotational and electronic properties of diatomic molecules. Chapter 1 is an introduction to the topic, justifying the study of such molecular properties and introducing the reader to terminology, the different models and approaches and also the various methods of solution. Chapter 2 analyzes the Hulthén potential. It is well-known that the Schrödinger equation admits an analytical solution the zero angular momentum states of such a potential. However, the same does not hold for the states with non-zero angular momentum. The purpose of this chapter is to illustrate that in any case we are able to evaluate the energy eigenvalues and the eigenfunctions of such states with accuracy using the variational method with a basis of hydrogenic functions. Reliable numerical results are presented and the possible application of this methodology to investigate other potential functions is discussed. Chapter 3 is devoted to investigate the vibrational-rotational structure of the potential  $A/r^4 - Z/r$  in which the presence of the supersingular term determines the unusual behavior of the radial function close to the origin. The solution to the problem is approached by using the variational method with a basis of hydrogenic functions modulated by a factor  $\exp(-\alpha/r)$  which ensures the correct behavior in the vicinity of the supersingularity. The introduction of this factor implies that the basis is no longer orthogonal and consequently in order to obtain the eigenstates, it is necessary to use the diagonalization procedure developed by Löwdin in reference [50]. The chapter includes numerical results for different values of the intensity parameter of the supersingular term. The hydrogen molecular ion  $H_2^+$  confined inside prolate spheroidal boxes with penetrable walls is studied in Chapter 4. The electronic energies are evaluated using the Born-Oppenheimer approximation, for fixed separations between the nuclei and for both the free system and in the different confinement situations. We determined the pressure dependence of the physical properties such as the ground-state energy, equilibrium bond length, vibrational force constant, polarizability and quadrupole moment for different barrier heights. We present numerical results of these properties through a series of data tables and figures included at the end of this chapter and also compare our results with the corresponding results obtained by other authors using different methods. Finally, chapter 5 includes, by way of conclusions, the relevant results of this work.

# INDICE GENERAL

## Capítulo 1: Introducción

1.1 Introducción . . . . .	3
----------------------------	---

## Capítulo 2: Análisis vibracional rotacional del potencial de Hulthén utilizando una base de eigenfunciones hidrogenoides.

2.1 Introducción . . . . .	9
2.2 Eigensolución exacta del potencial de Hulthén para estados $\ell = 0$ . . . . .	11
2.3 Soluciones variacionales del potencial de Hulthén para estados con cualquier $\ell$ . . . . .	16
2.3.1 Cálculo variacional para estados sin excitación radial . . . . .	18
2.3.2 Método variacional lineal para estados con cualquier excitación radial . . . . .	20
2.4 Resultados numéricos y discusión . . . . .	22

## Capítulo 3: Estructura vibracional-rotacional del potencial supersingular más coulombiano $A/r^4 - Z/r$

3.1 Introducción . . . . .	27
3.2 Análisis variacional lineal . . . . .	30
3.3 Resultados numéricos y discusión . . . . .	34

## Capítulo 4: Ion molecular del hidrógeno dentro de cajas esféricas prolatas con paredes penetrables: propiedades electrónicas y vibracionales.

4.1 Introducción . . . . .	38
4.2 Formulación y solución del problema de eigenvalores . . . . .	41
4.3 Propiedades moleculares del estado base . . . . .	52

4.3.1	Curvas de energía molecular . . . . .	52
4.3.2	Presión sobre la molécula en su estado electrónico base . . . . .	53
4.3.3	Parámetros de Dunham para las curvas de energía molecular . . . . .	54
4.3.4	Polarizabilidad y momento cuadrupolar . . . . .	54
4.4	Resultados numéricos y discusión . . . . .	56

<b>Capítulo 5: Conclusiones . . . . .</b>	<b>70</b>
---	-----------

<b>Referencias y Bibliografía . . . . .</b>	<b>73</b>
---	-----------

### Artículos Originales

- Vibrational-rotational analysis of the Hulthén potencial using hydrogenic eigenfunction bases
- Vibrational-Rotational Structure of Supersingular Plus Coulomb Potential  $A/r^4 - Z/r$
- Hydrogen Molecular Ion Inside Penetrable Prolate Spheroidal Boxes: Electronic and Vibrational Properties

# CAPITULO 1

## *INTRODUCCION*

En este trabajo se aborda el problema del estudio de moléculas diatómicas en la aproximación de Born-Oppenheimer. Se discute la importancia de conocer las propiedades vibracionales-rotacionales y electrónicas de tales moléculas, los diferentes modelos y aproximaciones en los que se basan estos estudios y también los diversos métodos de solución tanto exactos como aproximados de que se dispone. Adicionalmente, este estudio es realizado en moléculas libres y también en estado de confinamiento espacial.

Los niveles cuantizados de energía de una molécula diatómica, pueden ser calculados resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\widehat{H}\Psi = (\widehat{T}_N + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{NN} + \widehat{V}_{eN} + \widehat{V}_{ee})\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

En esta ecuación  $\widehat{T}_N$  y  $\widehat{T}_e$  son los operadores de energía cinética asociados al movimiento de los núcleos y los electrones, respectivamente. Los términos  $\widehat{V}_{NN}$ ,  $\widehat{V}_{eN}$  y  $\widehat{V}_{ee}$  representan las contribuciones a la energía potencial debidas a las repulsiones núcleo-núcleo, atracciones electrón-núcleo y repulsiones electrón-electrón, respectivamente.

El primer paso para resolver la ecuación (1.1) es separar el movimiento electrónico del movimiento nuclear dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Los electrones y los núcleos experimentan fuerzas coulombianas similares, pero por ser los electrones mucho más ligeros, se mueven mucho más rápido que los núcleos. Así que, en la aproximación de “núcleo anclado”, las posiciones de los núcleos se mantienen fijas para varias geometrías moleculares ( $\vec{R}_\alpha$ ), y al resolver la ecuación de Schrödinger para cada una de estas posiciones fijas de los núcleos, se obtiene la estructura electrónica

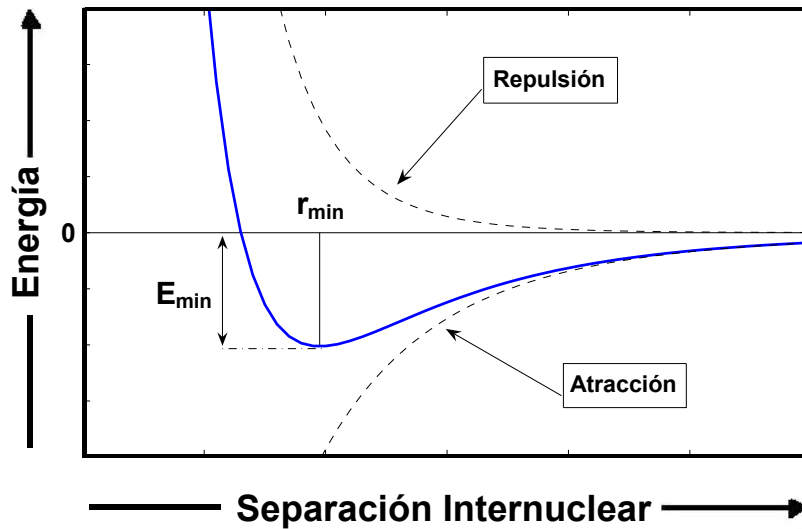
$$\widehat{H}_{el}\Psi_{el} = (\widehat{T}_e + \widehat{V}_{eN} + \widehat{V}_{ee})\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (1.2)$$

Ya que el movimiento nuclear se congela para cada geometría particular, el término de repulsión núcleo-núcleo en la ecuación (1.1) es sólo un número que puede ser sumado a  $E_{el}$  para dar la energía potencial total para un estado electrónico particular

$$U(\vec{R}_\alpha) = E_{el}(\vec{R}_\alpha) + V_{NN}(\vec{R}_\alpha) \quad (1.3)$$

Esta energía potencial depende paramétricamente de las posiciones de los núcleos ( $\vec{R}_\alpha$ ) y en general no es una función analítica. La forma característica de una función de potencial como la expresada en la ecuación (1.3), es como la que se muestra en la figura 1.1. Con estas aproximaciones, la función de onda total es un simple producto de las funciones de onda electrónica y nuclear

$$\Psi(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha) \cong \Psi_{el}(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha) \chi_N(\vec{R}_\alpha) \quad (1.4)$$



**Figura 1.1** Curva característica de la energía de una molécula diatómica como función de la separación internuclear.

Y de esta manera, para obtener los niveles de energía, se deben resolver consecutivamente el par de ecuaciones siguientes

$$(\widehat{T}_e + \widehat{V}_{eN} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{NN})\Psi_{el}(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha) = U(\vec{R}_\alpha)\Psi_{el}(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha) \quad (1.5)$$

$$\left(\widehat{T}_N + U(\vec{R}_\alpha)\right)\chi_N(\vec{R}_\alpha) = E_N\chi_N(\vec{R}_\alpha) \quad (1.6)$$

En otras palabras, se resuelve primero la ecuación (1.5) para todas las posibles geometrías ( $\vec{R}_\alpha$ ) con el fin de obtener  $U(\vec{R}_\alpha)$  y después esta función de energía potencial que gobierna el movimiento de los núcleos se utiliza en la ecuación (1.6). Las variables  $\vec{r}_i$  y  $\vec{R}_\alpha$  en las ecuaciones anteriores, representan respectivamente las posiciones de los electrones y de los núcleos. Es importante notar que hasta aquí, el desarrollo que hemos planteado es válido para moléculas poliatómicas en general y, por supuesto, es también válido para moléculas diatómicas que son el tema de estudio de este trabajo. En el caso de las moléculas diatómicas únicamente tenemos una distancia internuclear, por lo que de aquí en adelante suprimiremos el índice  $\alpha$  de la coordenada internuclear  $R$ .

Así pues, como se expresa en la ecuación (1.3), en el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer, la energía potencial para el movimiento de los núcleos está dada por una función  $U(R)$ , de la coordenada internuclear  $R$ . El conocimiento de la función de potencial  $U(R)$  es de máxima importancia para el entendimiento tanto cualitativo como cuantitativo de muchos fenómenos en física molecular, nuclear, del estado sólido, de plasmas, etc. Ahora bien, para disponer de curvas de energía potencial confiables, suelen seguirse dos procedimientos alternativos. El primero consiste en proponer una función analítica con un número suficiente de parámetros libres que describa de manera realista los fenómenos físicos que se desea estudiar y el segundo consiste en construirlas directamente. En el primer caso, se encuentran el potencial de Morse, que por 79 años [1] ha sido uno de los instrumentos más útiles para describir niveles vibracionales y otras propiedades de moléculas diatómicas.

El potencial de Yukawa [2], que en el contexto de la física de plasmas es conocido como el potencial de Debye-Hückel y que al ser un potencial coulombiano apantallado se emplea para describir, por ejemplo, el espectro de un ion en el entorno de un plasma. El mismo potencial en el área de la física del estado sólido se conoce con el nombre de Thomas-Fermi y sirve para simular la dinámica de un gas de electrones.

El potencial de Hulthén [3], que inicialmente fue introducido por su autor en relación con un estudio sobre el deuterón y que juega un rol muy importante en la descripción de los estados ligados o del continuo de partículas interactuantes.

Las combinaciones [4,5] y generalizaciones [6,7,8] de los potenciales mencionados también han sido tema de estudio tanto por sus aplicaciones a nuevas áreas y fenómenos físicos, como por el interés que tienen los diversos métodos de solución de la ecuación de Schrödinger asociada a ellos.

A pesar de la gran utilidad que tienen las funciones de potencial antes mencionadas, es conocido que tienen serias limitaciones. En particular, estos potenciales analíticamente preasignados describen bien la interacción nuclear sólo para los estados cuánticos vibracionales de menor excitación y fallan también en reproducir el comportamiento asintótico correcto de  $U(R)$  para separaciones internucleares grandes.

En vista de esta situación se hace necesario disponer de métodos para la construcción de tales curvas de potencial. En este rubro, se siguen también dos procedimientos alternativos. El primero de ellos consiste en resolver sistemáticamente la ecuación de eigenvalores (1.2) para el hamiltoniano electrónico y un conjunto completo de valores de  $R$ . Dado que este procedimiento requiere una gran cantidad de cálculo y tiempo de computadora, generalmente no suele implementarse. Pero con el advenimiento de las modernas computadoras que son mucho más veloces y eficientes, implementar este método ya no resulta tan complicado y tedioso como en el pasado, de hecho este es el método que utilizamos en el capítulo 4, en combinación con el método de confinamiento, para obtener las curvas de potencial para el ion molecular del hidrógeno confinado en cajas esféricas prolatas de paredes penetrables. El segundo método consiste en utilizar la información experimental disponible sobre las constantes espectroscópicas que caracterizan la estructura molecular para ajustar los parámetros de una función polinomial: como el método que desarrollaron Rydberg, Klein y Rees (método RKR) [9,10,11], o el método propuesto por Dunham [12], que corresponde a ajustar un polinomio de cuarto grado en torno a la configuración de equilibrio.

Es importante notar que estas curvas de potencial son funciones polinomiales, sin embargo, como ha mostrado Zare en su investigación del sistema de cinco bandas del nitrógeno molecular [13], al extender las curvas de potencial más allá de la región central cubierta por los datos espectroscópicos, es necesario añadir



a la curva de potencial porciones atractivas y repulsivas de naturaleza supersingular, cuya introducción es decisiva en la subsecuente integración numérica de la ecuación de Schrödinger, por lo que es necesario desarrollar métodos para resolver la ecuación de Schrödinger asociada a este tipo de potenciales supersingulares. En el capítulo 3 se implementará el método variacional para obtener el espectro vibracional-rotacional de un potencial supersingular más uno coulombiano, mediante el uso de una base no ortogonal de eigenfunciones.

Una vez que se dispone de la función de potencial internuclear  $U(R)$ , conseguida mediante alguno de los procedimientos mencionados más arriba, lo que resta es resolver la ecuación de Schrödinger dada en la ecuación (1.6). Y para este propósito existe una gran variedad de técnicas. Métodos analíticos [6,14], en los que la filosofía que se sigue es, mediante uno o varios cambios de variable adecuados, reducir la ecuación de Schrödinger a alguna de las muchas formas de la ecuación hipergeométrica generalizada, cuyas soluciones son polinomios, la mayoría de los cuales son bien conocidos. Métodos de iteración asintótica [15], que fueron originalmente introducidos en el año 2003 por Ciftci para investigar las soluciones de ecuaciones diferenciales de segundo orden. Métodos algebraicos [16,17], que básicamente consisten en expresar el hamiltoniano del sistema en términos de los generadores del algebra de Lie. El método variacional [18,19], que en su forma simple (matriz de  $1 \times 1$ ), optimiza los parámetros de la base de eigenfunciones que satisfacen las condiciones de simetría y de frontera del problema y en su forma lineal, consiste en la correspondiente construcción de los elementos de matriz en dicha base para su posterior diagonalización. El método de confinamiento, que fue inicialmente introducido por Michels [20] en 1937 para simular los efectos que ocasionan las altas presiones sobre los átomos de un gas, ha probado ser un instrumento muy útil no sólo para modelar una gran cantidad de fenómenos físicos (véase la introducción al capítulo 4), sino también como un método matemático efectivo para resolver la ecuación de Schrödinger [21,22].

El resto de la tesis está organizada como sigue. En el capítulo 2 se implementa el método variacional lineal para obtener los estados vibracionales-rotacionales del potencial de Hulthén, se presentan resultados numéricos para estados con cualquier excitación radial y cualquier valor del momento angular  $\ell$ . Se discute además la conexión de este potencial con los potenciales de Yukawa y exponencial y se dan formas explícitas para los elementos de matriz asociados a estos últimos potenciales. En el capítulo 3 se investiga la estructura vibracional-rotacional de un potencial supersingular más el coulombiano, aquí se pone especial énfasis en

señalar cómo el estudio de este tipo de potenciales internucleares conduce de manera natural al uso de bases de eigenfunciones no-ortogonales y se presentan resultados numéricos correspondientes a los niveles de energía, para varios valores del parámetro de intensidad del potencial supersingular.

El capítulo 4 está dedicado al estudio del ion molecular del hidrógeno confinado en cajas esféricas prolatas con paredes penetrables, se muestra que este problema es resoluble de manera exacta en términos de estas coordenadas, se construyen las curvas de energía potencial para el sistema libre y confinado en cajas con un eje mayor fijo y diferentes valores del parámetro de intensidad de la barrera de potencial confinante. A partir de estas curvas de potencial se estudian algunas propiedades moleculares del estado base como son: la presión promedio, los parámetros de Dunham, la polarizabilidad y el momento cuadrupolar. En la última sección de este capítulo, se presentan resultados numéricos ilustrativos de estas propiedades.

Finalmente, en el capítulo 5, se presentan, a manera de conclusiones, los aspectos relevantes de este trabajo.

# CAPITULO 2

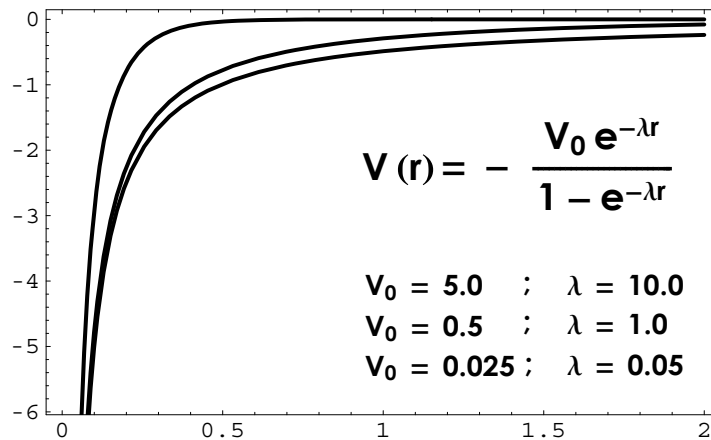
## **ANALISIS VIBRACIONAL ROTACIONAL DEL POTENCIAL DE HULTHEN UTILIZANDO UNA BASE DE EIGENFUNCIONES HIDROGENOIDES.**

### 2.1 INTRODUCCION.

Lamek Hulthén introdujo el potencial

$$V^H(r) = -V_0 \frac{e^{-\lambda r}}{1 - e^{-\lambda r}} \quad (2.1)$$

en un artículo titulado *On the Eigensolution of the Schrödinger Equation of the Deuteron*, publicado en la revista *Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik* en el año 1942 [3].



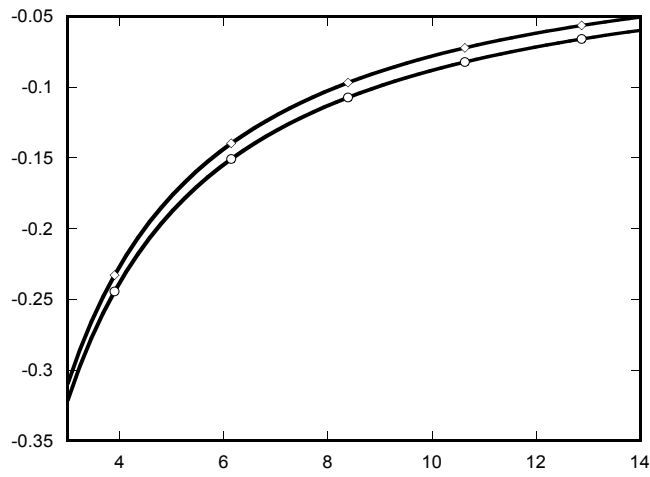
**Figura 2.1** Forma funcional del potencial de Hulthén.

A cortas distancias este potencial se comporta como el potencial de Yukawa

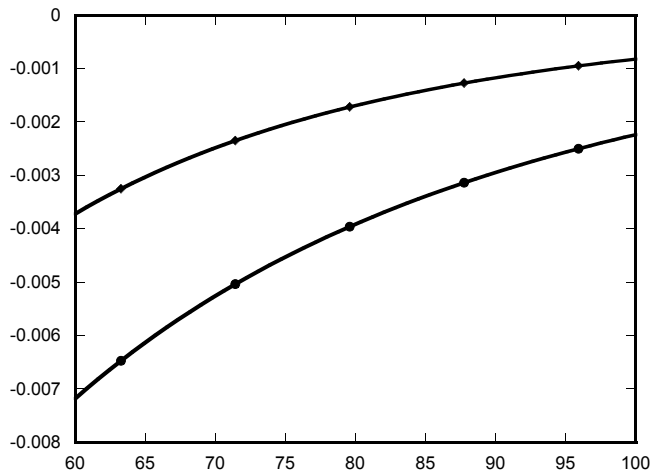
$$V^Y(r) = -V_0 \frac{e^{-\lambda r}}{\lambda r} \quad (2.2)$$

y asintóticamente se transforma en un potencial exponencial

$$V^E(r) = -V_0 e^{-\lambda r} \quad (2.3)$$



**Figura 2.2** Gráfico en el que se muestran los potenciales  $V^H(\circ)$  y  $V^Y(\diamond)$ , en el rango  $r \in [3, 14]$ , para  $V_0 = 0.025$  y  $\lambda = 0.025$ .



**Figura 2.3** Gráfico en el que se muestran los potenciales  $V^H(\bullet)$  y  $V^E(\diamond)$ , en el rango asintótico  $r \in [60, 100]$ , para  $V_0 = 0.025$  y  $\lambda = 0.025$ .

Dado que la ecuación de Schrödinger no admite soluciones analíticas para los potenciales  $V^Y$  y  $V^E$ , Hulthén mostró en la referencia [3] que  $V^H$  tiene expresiones analíticas para los eigenvalores de la energía y las eigenfunciones para los estados de momento angular igual a cero. De hecho Hulthén utilizó las eigenfunciones del potencial  $V^H$  para construir soluciones perturbativas del potencial de Yukawa en el caso del deuterón.

Por otro lado, la ecuación de Schrödinger tampoco admite soluciones analíticas para el potencial de Hulthén  $V^H$  en el caso de estados de momento angular diferente de cero. Correspondientemente, el estudio de tales estados ha sido tema de investigaciones y la base para probar diferentes aproximaciones teóricas en las últimas décadas. Las referencias [23-28], limitadas a los años ochenta, ilustran los métodos y resultados de diferentes esquemas de aproximación y también contienen referencias a trabajos previos.

Este trabajo constituye un estudio del potencial de Hulthén  $V^H$  para estados de cualquier valor de momento angular. Por razones de completitud, en la sección 2.2 se incluye nuestra versión de la eigensolución exacta para los estados  $s$ . La solución variacional para estados de cualquier momento angular  $\ell$  es formulada utilizando eigenfunciones hidrogenoides, y los resultados numéricos obtenidos son presentados en la sección 2.3. La formulación y la evaluación numérica se lleva a cabo en dos etapas sucesivas. La sección 2.3.1 está limitada a estados sin excitación radial y permite la optimización del parámetro variacional de carga nuclear en las funciones hidrogenoides de prueba para cada valor de  $\ell$ . En la sección 2.3.2 se implementa el método variacional lineal en su forma matricial utilizando la base completa de eigenfunciones hidrogenoides, obteniéndose de esta manera los estados de excitación radial sucesiva para cada  $\ell$ . Finalmente, en la sección 2.4 se presenta una discusión de los resultados y de los métodos utilizados.

## 2.2 EIGENSOLUCION EXACTA DEL POTENCIAL DE HULTHEN PARA ESTADOS $L = 0$ .

La ecuación de Schrödinger para el movimiento relativo de dos partículas interactuando a través del potencial de Hulthén puede escribirse como

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - V_0 \frac{e^{-\lambda r}}{1 - e^{-\lambda r}} \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (2.4)$$

en términos de la masa reducida  $\mu$ . Dada la naturaleza central del potencial, el problema admite soluciones separables en términos de armónicos esféricos

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2.5)$$

las cuales son eigenfunciones de la energía y del momento angular. La función radial debe satisfacer la ecuación diferencial

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) - \frac{V_0 e^{-\lambda r}}{1 - e^{-\lambda r}} \right] R(r) = E R(r) \quad (2.6)$$

Recordando que esta sección está restringida a los estados  $s$  con  $\ell = 0$ , se hace el cambio estándar

$$R(r) = \frac{f(r)}{r} \quad (2.7)$$

obteniéndose la ecuación radial

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{V_0 e^{-\lambda r}}{1 - e^{-\lambda r}} \right] f(r) = E f(r) \quad (2.8)$$

La condición de que  $f$  sea de cuadrado integrable, requiere que la función radial satisfaga las condiciones de frontera

$$\begin{aligned}
f(r) &\xrightarrow[r \rightarrow 0]{} 0 \\
f(r) &\xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} 0
\end{aligned}
\tag{2.9}$$

El comportamiento asintótico puede ser asegurado mediante un factor exponencialmente decreciente

$$f(r) = e^{-\alpha r} g(r) \tag{2.10}$$

en cuyo caso la ecuación (2.8) se transforma en

$$\frac{d^2 g}{dr^2} - 2\alpha \frac{dg}{dr} + \frac{2\mu V_0}{\hbar^2} \frac{e^{-\lambda r}}{1 - e^{-\lambda r}} g = 0 \tag{2.11}$$

con

$$\alpha = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}} \tag{2.12}$$

donde, naturalmente  $E$  es negativa por tratarse de estados ligados. Hulthén encontró que la ecuación (2.11) es integrable bajo el cambio de variable

$$x = 1 - e^{-\lambda r} \tag{2.13}$$

el cual mapea  $0 \leq r < \infty$  en  $0 \leq x < 1$ . Si adicionalmente se escribe

$$g(x) = x h(x) \tag{2.14}$$

para asegurar el comportamiento correcto dado en la ecuación (2.9) para  $r \rightarrow 0$ . De esta manera es directo establecer que la ecuación (2.11) toma la forma

$$x(1-x)\frac{d^2h}{dx^2} + \left[2 - \left(3 + \frac{2\alpha}{\lambda}\right)x\right]\frac{dh}{dx} - \left[1 + \frac{2\alpha}{\lambda} - \frac{2\mu V_0}{\hbar^2\lambda^2}\right]h = 0 \quad (2.15)$$

La ecuación (2.15) corresponde a la forma canónica de la ecuación diferencial

$$x(1-x)\frac{d^2y}{dx^2} + \left[c - (a+b+1)x\right]\frac{dy}{dx} - aby = 0 \quad (2.16)$$

para la función hipergeométrica [29]

$$y = {}_2F_1(a, b, c; x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(a)_s (b)_s}{(c)_s s!} x^s \quad (2.17)$$

donde  $(a)_s = a(a+1)\cdots(a-1+s)$  y  $(a)_0 = 1$  define el símbolo de Pochhammer. Asimismo los parámetros en la ecuación (2.15) son inmediatamente identificados como

$$\begin{aligned} a &= 1 + \frac{\alpha}{\lambda} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)^2 + \frac{2\mu V_0}{\hbar^2\lambda^2}} \\ b &= 1 + \frac{\alpha}{\lambda} + \sqrt{\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)^2 + \frac{2\mu V_0}{\hbar^2\lambda^2}} \\ c &= 2 \end{aligned} \quad (2.18)$$

Para valores arbitrarios de estos parámetros, la serie hipergeométrica de la ecuación (2.17) es divergente para  $x \rightarrow 1$  (correspondiente a  $r \rightarrow \infty$ ), porque cada uno de sus términos asintóticos tiene el valor límite

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \frac{(a)_s (b)_s}{(c)_s s!} \rightarrow 1 \quad (2.19)$$



La única manera de evitar este comportamiento divergente para la solución de la ecuación (2.15) en la forma de la ecuación (2.17), con los parámetros dados en la ecuación (2.18), es reducir la serie con un número infinito de términos a un polinomio de grado  $n_r = 0, 1, 2, \dots$ . Esto puede llevarse a cabo restringiendo los valores del parámetro  $a$  a los valores  $-n_r$ .

$$-n_r = 1 + \frac{\alpha}{\lambda} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)^2 + \frac{2\mu V_0}{\hbar^2 \lambda^2}} \quad (2.20)$$

asegurando que los coeficientes  $(-n_r)_s$  con  $s > n_r$  se anulen. De acuerdo con la ecuación (2.12), esto es equivalente a la restricción de que la energía tome únicamente los valores

$$E_n = -\frac{\hbar^2 \lambda^2}{2\mu} \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{2\mu V_0}{\hbar^2 \lambda^2 (n_r + 1)} - (n_r + 1) \right]^2 \quad (2.21)$$

donde  $n = n_r + 1 = 1, 2, 3, \dots$ , desempeña el papel de número cuántico total. Las correspondientes eigenfunciones radiales toman la forma explícita

$$R(r) = N \left( \frac{1 - e^{-\lambda r}}{r} \right) \exp \left[ -\frac{\lambda}{2} \left( \frac{2\mu V_0}{\hbar^2 \lambda^2 n} - n \right) r \right] \cdot {}_2F_1 \left[ -(n-1), \frac{2\mu V_0}{\hbar^2 \lambda^2 n} + 1; 2; 1 - e^{-\lambda r} \right] \quad (2.22)$$

las cuales involucran series de potencias en la función exponencial.

Para un par de partículas interactuando a través del potencial de Hulthén, las ecuaciones (2.21) y (2.22) muestran que el número de estados ligados  $s$  es la parte entera de  $\sqrt{2\mu V_0}/\hbar\lambda$ .

Es también instructivo visualizar el potencial de Hulthén como un tipo de potencial coulombiano apantallado, en el que  $\lambda$  es precisamente el parámetro de apantallamiento. Las ecuaciones (2.1) y (2.2) muestran que si el parámetro de

intensidad es elegido como  $V_0 = Ze^2\lambda$ , entonces en el límite  $\lambda \rightarrow 0$ , tanto el potencial de Hulthén como el de Yukawa se reducen al potencial de Coulomb.

$$V^c(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (2.23)$$

Puede ser fácilmente verificado que en tal límite la ecuación (2.21) se reduce a la conocida formula de Bohr para las energías del hidrógeno atómico

$$E_n^c = -\frac{Z^2e^4\mu}{2\hbar^2n^2} \quad (2.24)$$

de las cuales hay un número infinito, y las eigenfunciones de la ecuación (2.22) se transforman también en hidrogenoides [30]

$$R^c(r) = N \exp\left(-\frac{Ze^2\mu r}{\hbar^2n}\right) {}_1F_1\left[-(n-1); 2; \frac{2Ze^2\mu r}{\hbar^2n}\right] \quad (2.25)$$

en donde debemos recordar que la función hipergeométrica confluyente  ${}_1F_1(a; c; x)$  es el límite de la función hipergeométrica [29]

$$\lim_{b \rightarrow \infty} {}_2F_1\left(a, b; c; \frac{x}{b}\right) = {}_1F_1(a; c; x) \quad (2.26)$$

### 2.3 SOLUCIONES VARIACIONALES DEL POTENCIAL DE HULTHEN PARA ESTADOS CON CUALQUIER $L$ .

En esta sección se considera la solución de la ecuación (2.6) para estados con cualquier valor del momento angular  $\ell$ . Dado que en este caso no se conocen soluciones analíticas, se realizará un análisis variacional del problema. La conexión

entre el potencial de Hulthén y el potencial de Coulomb y sus eigenfunciones, establecida en la sección anterior, sugiere que la base de eigenfunciones del átomo de hidrógeno es apropiada para construir soluciones variacionales de la ecuación (2.6). Consideremos el equivalente de la ecuación (2.6) para un potencial de Coulomb con un parámetro de carga nuclear  $\beta$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] - \frac{\beta}{r} \right\} R^C(r) = E^C R^C(r) \quad (2.27)$$

Desde aquí se hace  $\hbar = 1$ ,  $\mu = 1$ ,  $e = 1$  y  $V_0 = Z\lambda$  para estar conformes con la notación establecida en las referencias [23-28]. Las eigensoluciones de la ecuación (2.27) corresponden a las bien conocidas energías de Bohr para el átomo de hidrógeno

$$E_n^C = -\frac{\beta^2}{2n^2} \quad (2.28)$$

y las eigenfunciones

$$\begin{aligned} R_{n_r \ell}^C(r) &= N_{n_r \ell} r^\ell e^{-\beta r/n} {}_1F_1 \left[ -n_r; 2\ell + 2; \frac{2\beta r}{n} \right] \\ &= N_{n_r \ell} r^\ell e^{-\beta r/n} \sum_{s=0}^{n_r} \frac{(-n_r)_s (2\beta r/n)^s}{(2\ell + 2)_s s!} \end{aligned} \quad (2.29)$$

donde  $n = n_r + \ell + 1$  [30]. Se puede reconocer fácilmente que las ecuaciones (2.28) y (2.29) se reducen respectivamente a las ecuaciones (2.24) y (2.25) para el caso de estados con  $\ell = 0$ .

El análisis variacional de la ecuación (2.6) que ahora realizaremos toma como conjunto de funciones de prueba la base de eigenfunciones de la ecuación (2.29), tomando a  $\beta$  como parámetro variacional.

En la sección 2.3.1 el análisis está restringido a los estados sin excitación radial, para lo cual es suficiente con comenzar con las funciones de prueba del tipo de la ecuación (2.29) con  $n_r = 0$ . El análisis de la sección 2.3.2 incluye las excitaciones radiales y requiere funciones de prueba construidas como combinaciones lineales de la base completa de la ecuación (2.29) con  $n_r = 0, 1, 2, \dots$

### 2.3.1 Cálculo variacional para estados sin excitación radial.

Para los estados sin excitación radial es  $n_r = 0$ , por lo que la función de la ecuación (2.29) es en este caso

$$R^T(r) = N_\ell r^\ell e^{-\beta r/n} \quad (2.30a)$$

la cual, después de normalizada, toma la forma

$$R^T(r) = \left[ \left( \frac{2\beta}{n} \right)^{2\ell+3} \frac{1}{(2\ell+2)!} \right]^{\frac{1}{2}} r^\ell e^{-\beta r/n} \quad (2.30b)$$

Esta función de prueba normalizada es la que utilizaremos para el cálculo variacional de los eigenvalores de la energía de los estados sin excitación radial del potencial de Hulthén para los cuales es  $n = \ell + 1$ . El cálculo involucra la evaluación del valor de expectación de la energía utilizando la ecuación (2.6) y su correspondiente minimización con respecto al parámetro variacional  $\beta$ . Ambos pasos son llevados a cabo a continuación.

La evaluación del valor de expectación del término de energía cinética en la ecuación (2.6) con la función de prueba dada en la ecuación (2.30b), da lo mismo que la correspondiente evaluación en la ecuación (2.27). Para aclarar esto último se utiliza el teorema del virial para el potencial de Coulomb [30] para concluir que el valor de expectación de la energía cinética es el negativo del valor de expectación de la energía total dada en la ecuación (2.28). La evaluación del valor de expectación del potencial de Hulthén es directa haciendo uso de su representación en serie geométrica

$$\begin{aligned}
\langle R^T | V_H | R^T \rangle &= -Z\lambda \left( \frac{2\beta}{n} \right)^{2\ell+3} \frac{1}{(2\ell+2)!} \int_0^\infty dr r^{-2\ell+2} e^{-\beta r} \sum_{s=0}^\infty e^{-\lambda(s+1)r} \\
&= -Z\lambda \left( \frac{2\beta}{n} \right)^{2\ell+3} \frac{1}{\lambda^{2\ell+3}} \sum_{s=0}^\infty \frac{1}{\left( s+1 + \frac{2\beta}{n\lambda} \right)^{2\ell+3}} \\
&= -Z\lambda \left( \frac{2\beta}{n\lambda} \right)^{2\ell+3} \zeta \left( 2\ell+3, \frac{2\beta}{n\lambda} + 1 \right)
\end{aligned} \tag{2.31}$$

donde  $\zeta(N, a)$  es la función zeta de Riemann generalizada [31]. El primer paso es completado escribiendo el valor de expectación de la energía total

$$E(\beta, \ell) = \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{n} \right)^2 - Z\lambda \left( \frac{2\beta}{\lambda n} \right)^{2\ell+3} \zeta \left( 2\ell+3, \frac{2\beta}{\lambda n} + 1 \right) \tag{2.32}$$

El segundo paso consiste en obtener la derivada de esta energía con respecto al parámetro variacional y hallar sus ceros.

$$\frac{dE}{d\beta} = 0 \tag{2.33}$$

La implementación numérica de este paso se realizó utilizando el programa *Mathematica* [32]. En la Tabla 2.1 se presentan resultados numéricos ilustrativos, donde las columnas sucesivas corresponden a la designación espectroscópica de los estados sin excitación radial para los cuales es  $\ell = n - 1$ , los valores elegidos del parámetro de apantallamiento  $\lambda$  del potencial de Hulthén, el parámetro variacional escalado  $\beta/n$  evaluado mediante las ecuaciones (2.32) y (2.33), las respectivas energías minimizadas  $E_{min}$  de la ecuación (2.32) y, finalmente, las energías exactas de la ecuación (2.21) para estados  $s$  y de la referencia [23] para los otros estados. En esta tabla puede notarse que el parámetro variacional  $\beta$

toma valores muy cercanos a  $Z = 1$  y que sistemáticamente se aparta de tal valor conforme aumenta la intensidad del parámetro de apantallamiento y también, a medida que nos movemos hacia los estados de mayor excitación rotacional. Correspondientemente, las energías variacionales del potencial de Hulthén, partiendo de los valores de las energías del hidrógeno atómico dados en la ecuación (2.28) para  $\lambda = 0$ , muestran una desviación similar de estos valores de referencia a medida que  $\lambda$  y  $\ell$  toman valores más grandes. Tal tendencia puede entenderse sobre la base de la ecuación (2.32). Las energías exactas son incluidas como puntos de referencia para una comparación numérica. La conclusión general es que las energías variacionales están muy cerca de las energías exactas y las desviaciones se incrementan sistemáticamente a medida que  $\lambda$  y  $\ell$  toman valores más grandes.

### 2.3.2 Método variacional lineal para estados con cualquier excitación radial.

En esta sección se formula y se implementa la solución variacional de la ecuación de Schrödinger para el potencial de Hulthén dada en la ecuación (2.6), para estados con cualquier excitación radial, utilizando la base de eigenfunciones hidrogenoides dada en la ecuación (2.29). Consideremos la función de prueba en la forma de superposición lineal

$$R_{v\ell}^H(r) = \sum_{n_r=0}^N a_{vn_r} R_{n_r\ell}^C(r) \quad (2.34)$$

en donde, para valores dados de  $\lambda$  y  $\ell$ , el parámetro de carga nuclear  $\beta$  en las funciones hidrogenoides está dado por los valores optimizados obtenidos en la sección previa.

La sustitución de la función de prueba dada en la ecuación (2.34) en la ecuación de Schrödinger dada en la ecuación (2.6), y la subsecuente y sucesiva multiplicación escalar por cada una de las eigenfunciones hidrogenoides  $R_{n_r\ell}^C(r)$ , conduce a un conjunto de ecuaciones lineales homogéneas para los coeficientes de la expansión  $a_{vn_r}$

$$\sum_{n_r=0}^N a_{vn_r} \langle n_r \ell | (H^H - E) | n_r \ell \rangle = 0 \quad (2.35)$$

$$n_r = 0, 1, 2, \dots, N$$

La solución de estas ecuaciones requiere que se anule el determinante de la matriz  $(\mathbf{H}^H - E\mathbf{I})$ , lo cual determina los eigenvalores variacionales de la energía  $E_v$  y los eigenvectores optimizados  $a_{vn_r}$ . Escribiendo el Hamiltoniano de Hulthén en términos del Hamiltoniano de Coulomb, la ecuación secular se transforma en

$$\det \left| (E_n^C - E) \delta_{n'_r, n_r} + \langle n'_r \ell | (V^H - V^C) | n_r \ell \rangle \right| = 0 \quad (2.36)$$

Los elementos de matriz del potencial de Coulomb y del potencial de Hulthén se construyen utilizando la forma explícita de las funciones hidrogenoides expresada en la ecuación (2.29)

$$\begin{aligned} \left\langle n'_r \ell \left| \frac{1}{r^p} \right| n_r \ell \right\rangle &= N_{n'_r \ell} N_{n_r \ell} \cdot \quad (2.37) \\ &\sum_{s=0}^{n'_r} \sum_{t=0}^{n_r} \frac{(-n'_r)_s (-n_r)_t}{(2\ell+2)_s s! (2\ell+2)_t t!} \frac{(2\beta/n')^s (2\beta/n)^t (2\ell+2+s+t-p)!}{(\beta/n' + \beta/n)^{2\ell+3+s+t-p}} \end{aligned}$$

Aquí es importante señalar que en el caso de la matriz con  $p = 0$  los elementos de la diagonal principal tienen el valor de la unidad, correspondientes a la integral de normalización. Mientras que el caso  $p = 1$  es el que propiamente se utiliza para construir los elementos de matriz del potencial coulombiano.

$$\begin{aligned} \left\langle n'_r \ell \left| \sum_{p=0}^{\infty} e^{-\lambda(p+1)r} \right| n_r \ell \right\rangle &= N_{n'_r \ell} N_{n_r \ell} \sum_{s=0}^{n'_r} \sum_{t=0}^{n_r} \frac{(-n'_r)_s (-n_r)_t}{(2\ell+2)_s s! (2\ell+2)_t t!} \left( \frac{2\beta}{n'} \right)^s \left( \frac{2\beta}{n} \right)^t \cdot \\ &\frac{(2\ell+2+s+t)!}{\lambda^{2\ell+3+s+t}} \zeta \left[ 2\ell+3+s+t, \frac{\beta}{\lambda} \left( \frac{1}{n'} + \frac{1}{n} \right) + 1 \right] \quad (2.38) \end{aligned}$$

La construcción numérica y diagonalización de las matrices fue implementada utilizando el programa *Mathematica* [32].

La Tabla 2.2 contiene los resultados numéricos obtenidos para las energías variacionales lineales de los eigenestados del potencial de Hulthén conforme se incrementan sucesivamente las excitaciones radiales y rotacionales. Las entradas en las dos primeras columnas, correspondientes al parámetro de apantallamiento  $\lambda$  y los estados sin excitación radial, coinciden con sus contrapartes dadas en la Tabla 2.1, las entradas en las siguientes columnas corresponden a los estados con  $n_r = 1, 2$  y  $3$ . Las energías reportadas en cada fila fueron obtenidas mediante la diagonalización de matrices de dimensión  $20 \times 20$  construidas utilizando las ecuaciones (2.37) y (2.38), y los correspondientes valores del parámetro variacional  $\beta$  dado en la Tabla 2.1. Una vez más, se incluyen entre paréntesis para efectos de comparación, las energías exactas de la ecuación (2.21) para los estados  $s$  y de la referencia [23] para los otros estados. Para los estados sin excitación radial la mejora de las energías variacionales lineales de la Tabla 2.2 con respecto a las simples energías variacionales de la Tabla 2.1 es muy pequeña para los valores más bajos de  $\lambda$  y  $\ell$ , pero se hacen cuantitativamente significativas para los valores más grandes de  $\lambda$  y  $\ell$ , como en el caso específico de  $E(3d)$  para  $\lambda = 0.150$ , y  $E(4f)$  para  $\lambda = 0.050$  y  $0.075$ . Para los estados con excitación radial, las energías variacionales lineales muestran convergencia hacia las energías exactas, con un número decreciente de dígitos significativos conforme aumentan los valores de  $\lambda$ ,  $n_r$  y  $\ell$ . Esta tendencia en la precisión y la convergencia de las energías variacionales lineales, tiene el comportamiento esperado. Por supuesto, se pueden obtener resultados numéricos más precisos aumentando la dimensión de las matrices utilizadas, aunque el tiempo y los recursos de cómputo necesarios sean mayores. En todo caso, los valores reportados tienen una precisión comparable a la de las referencias [23-28].

## 2.4 RESULTADOS NUMERICOS Y DISCUSION.

El estudio del potencial de Hulthén realizado en este capítulo, ilustra un caso en el que la ecuación de Schrödinger admite soluciones exactas para los estados de momento angular igual a cero. Este tipo de problemas resolubles de manera exacta no son muy comunes y constituyen siempre una referencia importante para calibrar otras aproximaciones teóricas, como el método variacional implementado en la sección 2.3. La sección 2.3.1 presenta el cálculo variacional simple de las energías, para estados sin excitación radial y cualquier valor del momento



angular  $\ell$ , utilizando como funciones de prueba las correspondientes funciones hidrogenoides dadas en la ecuación (2.30b). Los valores numéricos de las energías variacionales son bastante precisos, comparándose muy favorablemente con las energías exactas para valores pequeños de  $\lambda$  y  $\ell$  y mostrando desviaciones que aumentan conforme estos parámetros se hacen más grandes. En la sección 2.3.2 se formula el método variacional lineal para estados con excitación radial y rotacional, utilizando la base completa de eigenfunciones hidrogenoides dada en la ecuación (2.29). Para cada valor de  $\ell$ , se obtienen simultáneamente en el mismo proceso de diagonalización, los eigenvalores de la energía de estados cuya excitación radial se incrementa sucesivamente. Al ir de la Tabla 2.1 a sus correspondientes valores en la Tabla 2.2, se aprecia una mejora en las energías de los estados sin excitación radial, siendo esta mejora más apreciable para valores grandes de  $\lambda$  y  $\ell$ . Las energías variacionales lineales de los estados con excitaciones radial y rotacional muestran una convergencia y precisión razonables al ser comparados con otros trabajos [23-28].

Adicionalmente al estudio específico del potencial de Hulthén realizado en la sección 2.3, cabe señalar que el método variacional simple y el método variacional lineal tal como están formulados en las secciones 2.3.1 y 2.3.2, respectivamente, pueden aplicarse sistemáticamente a otros potenciales. Por ejemplo, los potenciales de Yukawa y exponencial dados respectivamente en las ecuaciones (2.2) y (2.3), pueden ser investigados utilizando la misma base de eigenfunciones hidrogenoides de las ecuaciones (2.29) y (2.30), en ambos casos la evaluación de los elementos de matriz es directa en términos de factoriales en lugar de la función zeta de Riemann generalizada para las contrapartes de las ecuaciones (2.31), (2.32) y (2.38). De hecho, en el caso específico del potencial de Yukawa, las formas explícitas que toman las ecuaciones (2.31), (2.32) y (2.38) son, respectivamente

$$\langle R^T | V^Y | R^T \rangle = - \frac{V_0 \beta}{\lambda(\ell + 1)^2} \left[ \frac{2\beta}{2\beta + \lambda(\ell + 1)} \right]^{2\ell+2} \quad (Y1)$$

$$E_Y(\beta, \ell) = \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{\ell + 1} \right)^2 - \frac{V_0 \beta}{\lambda(\ell + 1)^2} \left[ \frac{2\beta}{2\beta + \lambda(\ell + 1)} \right]^{2\ell+2} \quad (Y2)$$

$$\left\langle n'_r \ell \left| V^Y \right| n_r \ell \right\rangle = -\frac{V_0}{\lambda} N_{n'_r \ell} N_{n_r \ell} \sum_{s=0}^{n'_r} \sum_{t=0}^{n_r} \frac{(-n'_r)_s (-n_r)_t}{(2\ell+2)_s s! (2\ell+2)_t t!} \left(\frac{2\beta}{n'}\right)^s \left(\frac{2\beta}{n}\right)^t \cdot \frac{(2\ell+1+s+t)!}{\left(\frac{\beta}{n'} + \frac{\beta}{n} + \lambda\right)^{2\ell+2+s+t}} \quad (Y3)$$

Y en el caso del potencial exponencial, las respectivas contrapartes de las ecuaciones (2.31), (2.32) y (2.38) son

**Tabla 2.1** Las entradas sucesivas corresponden a los estados  $n\ell$  sin excitación radial para los cuales es  $\ell = n - 1$ , el parámetro de apantallamiento  $\lambda$ , el parámetro variacional escalado  $\beta/n$ , la energía minimizada  $E_{min}$  y la energía exacta  $E_{exacta}$  calculada de la ecuación (2.21) para los estados  $s$  y de la referencia [23] para los otros estados.

$n\ell$	$\lambda$	$\frac{\beta}{n}$	$E_{min}$	$E_{exacta}$
1s	0.025	0.999921874999206	-0.487578124	-0.487578125
	0.050	0.999687499949197	-0.475312483	-0.475312500
	0.100	0.998749996759909	-0.451249740	-0.451250000
	0.150	0.997187463302950	-0.427811189	-0.427812500
	0.200	0.994999795404474	-0.404995874	-0.405000000
	0.300	0.988747717623176	-0.361229363	-0.361250000
2p	0.025	0.499478764284810	-0.112760438	
	0.050	0.497910184684437	-0.101042017	-0.101043
	0.100	0.491560051950861	-0.079172425	-0.079179
	0.150	0.480683850935646	-0.059405503	
	0.200	0.464744947741120	-0.041769513	-0.041886
	0.300	0.412514662309447	-0.013136737	-0.013790
3d	0.025	0.33168477909624	-0.043602856	-0.043603
	0.050	0.326639664406316	-0.032750023	-0.032753
	0.100	0.304639712141441	-0.014428372	-0.014484
	0.150	0.256131972358986	-0.001013290	-0.001391
4f	0.025	0.246186909018531	-0.019690293	-0.019691
	0.050	0.233865882537618	-0.010047935	-0.010062
	0.075	0.208808334469317	-0.002467821	-0.002556

$$\langle R^T | V^E | R^T \rangle = -V_0 \left[ \frac{2\beta}{2\beta + \lambda(\ell + 1)} \right]^{2\ell+3} \quad (E1)$$

$$E_E(\beta, \ell) = \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{\ell + 1} \right)^2 - V_0 \left[ \frac{2\beta}{2\beta + \lambda(\ell + 1)} \right]^{2\ell+3} \quad (E2)$$

$$\begin{aligned} \left\langle n'_r \ell \left| V^E \right| n_r \ell \right\rangle &= -V_0 N_{n'_r \ell} N_{n_r \ell} \sum_{s=0}^{n'_r} \sum_{t=0}^{n_r} \frac{(-n'_r)_s (-n_r)_t}{(2\ell + 2)_s s! (2\ell + 2)_t t!} \left( \frac{2\beta}{n'} \right)^s \left( \frac{2\beta}{n} \right)^t \\ &\quad \frac{(2\ell + 2 + s + t)!}{\left( \frac{\beta}{n'} + \frac{\beta}{n} + \lambda \right)^{2\ell+3+s+t}} \end{aligned} \quad (E3)$$

**Tabla 2.2** Las entradas sucesivas corresponden al parámetro de apantallamiento  $\lambda$ , y las energías variacionales lineales  $E(n\ell)$  para estados con y sin excitación radial y excitaciones rotacionales. Para efectos de comparación se incluyen entre paréntesis las energías exactas de la ecuación (2.21) para estados  $s$  y de la referencia [23] para otros estados.

$\lambda$	$E(1s)$	$E(2s)$	$E(3s)$	$E(4s)$
0.025	-0.4875781245 (-0.4875781250)	-0.1128124890 (-0.11281250)	-0.043758616 (-0.043758681)	-0.01999981 (-0.02000)
0.050	-0.47531249 (-0.47531250)	-0.1012498299 (-0.101250)	-0.033367177 (-0.033368056)	-0.01124820682 (-0.011250)
0.100	-0.4512498668 (-0.4512500)	-0.0799975629 (-0.0800000)	-0.016797794 (-0.016805556)	-0.001246256 (-0.001250)
0.150	-0.4278118279 (-0.4278125)	-0.061239729 (-0.06112500)	-0.0058544125 (-0.005868056)	
0.200	-0.40499788 (-0.4050000)	-0.04497502 (-0.0450000)	-0.0005490027 (-0.0005556)	
0.300	-0.3612394377 (-0.3612500)	-0.0199444 (-0.0200000)		

**Tabla 2.2 (Continuación).** Las entradas sucesivas corresponden al parámetro de apantallamiento  $\lambda$ , y las energías variacionales lineales  $E(n\ell)$  para estados con y sin excitación radial y excitaciones rotacionales. Para efectos de comparación se incluyen entre parentesis las energías exactas de la referencia [23].

$\lambda$	$E(2p)$	$E(3p)$	$E(4p)$
0.025	-0.1127604501	-0.04370687 (-0.043707)	-0.0199488 (-0.019949)
0.050	-0.1010422 (-0.101043)	-0.03316428 (-0.033165)	-0.01105728 (-0.011058)
0.100	-0.07917547 (-0.079179)	-0.01605176 (-0.016054)	-0.00075387 (-0.000754)
0.150	-0.059421418	-0.004462177 (-0.004466)	
0.200	-0.0418222 (-0.041886)		
0.300	-0.0134634 (-0.013790)		
$\lambda$	$E(3d)$	$E(4d)$	
0.025	-0.04360294 (-0.043603)	-0.01984620 (-0.019846)	
0.050	-0.0327515 (-0.032753)	-0.010666642 (-0.010667)	
0.100	-0.01445634 (-0.014484)		
0.150	-0.00124455 (-0.001391)		
$\lambda$	$E(4f)$		
0.025	-0.01969075 (-0.019691)		
0.050	-0.01005618 (-0.010062)		
0.075	-0.00252351 (-0.002556)		

# CAPITULO 3

## ***ESTRUCTURA VIBRACIONAL ROTACIONAL DEL POTENCIAL SUPERSINGULAR MAS COULOMBIANO: $A/r^4 - Z/r$***

### 3.1 INTRODUCCION.

Los estados vibracionales-rotacionales del potencial supersingular combinado con el coulombiano  $A/r^4 - Z/r$  son construidos variacionalmente utilizando una base no-ortogonal de eigenfunciones hidrogenoides moduladas por un factor exponencial  $\exp(-\alpha/r)$ , que asegura el comportamiento correcto en la vecindad de la supersingularidad. La construcción es llevada a cabo en dos etapas sucesivas. En la primera etapa el análisis está restringido a las funciones de prueba sin nodos radiales que conducen a la optimización de los parámetros variacionales de la base para diferentes valores del momento angular. En la segunda etapa, se utiliza la base completa para construir funciones de prueba lineales y formular el problema variacional en términos de la obtención de los eigenvalores de la matriz correspondiente, cuya diagonalización nos proporcionará los sucesivos estados vibracionales-rotacionales. En la última sección de este capítulo se presentan resultados numéricos correspondientes a los niveles de energía para varias combinaciones de los parámetros de intensidad del potencial.

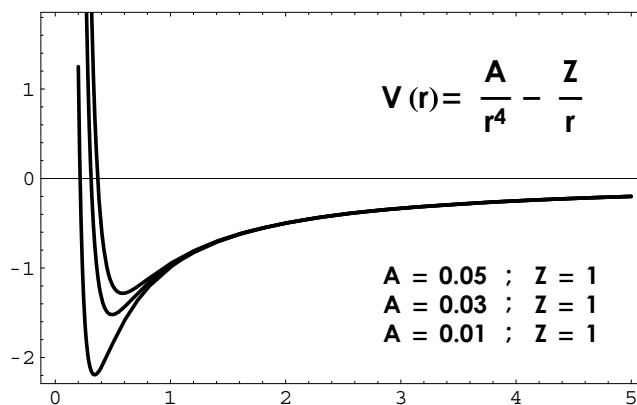


Figura 3.1 Forma funcional del potencial supercoulombiano.

Zare en su trabajo más antiguo para explicar la estructura vibracional en el espectro visible del yodo molecular asociado a las transiciones  $B^3\Pi_{0^+u} \longrightarrow X^1\Sigma_{0^+g}$  [33], y Zare, Larsson y Berg en su correspondiente investigación del sistema de cinco bandas del nitrógeno molecular [13], usaron el método de Rydberg-Klein-Reese (método RKR) para construir las funciones de potencial a partir de datos espectroscópicos [9,10,11]. Ellos extendieron las curvas de potencial más allá de la región central cubierta por tales datos añadiendo una curva suave representada por segmentos atractivos y repulsivos de la forma

$$V_{rep} = \frac{a}{r^{12}} + b \quad (3.1)$$

$$V_{at} = \frac{a'}{r^{b'}} \quad (3.2)$$

Estas porciones extrapoladas del potencial son muy importantes en la subsecuente integración numérica de la ecuación de Schrödinger. La naturaleza supersingular del potencial naturalmente se manifiesta para distancias pequeñas, los potenciales de la forma  $1/r^\alpha$  son clasificados como supersingulares para  $\alpha > 2.5$  [34-38].

De hecho, el comportamiento supersingular de las funciones de potencial necesarias para describir interacciones moleculares fue reconocido desde hace mucho tiempo, como lo ilustra el potencial general  $m - n$  de Mie [39]

$$V_M(r) = \varepsilon \left[ \frac{m}{n-m} \left( \frac{r_0}{r} \right)^n - \frac{n}{n-m} \left( \frac{r_0}{r} \right)^m \right] \quad (3.3)$$

y el bien conocido potencial de Lennard-Jones [40] con  $m = 6$  y  $n = 12$ . En contraste, los estudios mecánico cuánticos sobre los potenciales supersingulares son relativamente recientes [41-46], y en algunos de ellos se ha focalizado la atención sobre las expansiones perturbativas del estado base. Más recientemente, se han realizado estudios para el llamado oscilador picudo

$$V_{pi-o}(r) = \frac{\lambda}{r^\alpha} + r^2 \quad (3.4)$$

dichos cálculos fueron hechos variacionalmente y solamente para el estado base, para  $\alpha = 5/2$  [47] y  $\alpha = 4$  [48]. En un trabajo muy reciente [49] se analizaron variacionalmente los niveles de energía vibracionales-rotacionales del oscilador picudo con  $\alpha = 4$ , y se reconoció la necesidad de realizar una investigación sistemática de la estructura vibracional-rotacional de potenciales supersingulares.

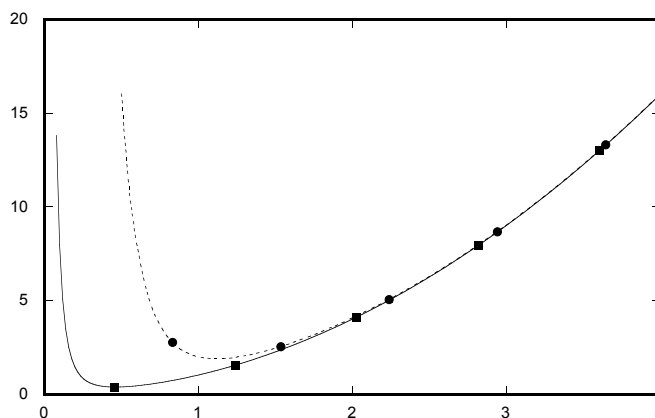


Figura 3.2 Oscilador picudo: ● para  $\alpha=4$ , ■ para  $\alpha=5/2$

En este trabajo se presenta un análisis variacional de la estructura vibracional-rotacional de un potencial supersingular mas el potencial coulombiano

$$V_{SC}(r) = \frac{A}{r^4} - \frac{Z}{r} \quad (3.5)$$

el cual en la notación de la ecuación (3.3) es identificado como el potencial 1-4 de Mie. En la siguiente sección se formula el problema variacional utilizando funciones de prueba construidas como superposición lineal de eigenfunciones hidrogenoides moduladas por un factor exponencial  $exp(-\alpha/r)$ , que asegura el comportamiento correcto en la vecindad de la supersingularidad  $r \rightarrow 0$ . El análisis variacional de la estructura vibracional-rotacional del potencial se realiza en dos etapas sucesivas. En la primera etapa se utilizan únicamente las funciones de prueba sin nodos radiales que nos conducen a la optimización de los parámetros de las funciones de la base para cada valor del momento angular,

mediante la minimización de la energía de los correspondientes estados. En la segunda etapa, se utiliza la base completa para la construcción de las funciones lineales de prueba y la formulación del problema variacional en términos matriciales, cuya solución nos proporcionará las energías variacionales correctas para los estados con excitaciones vibracionales y rotacionales. Ya que las funciones de la base no son ortogonales debido a la presencia del factor de modulación, la formulación matricial del problema de eigenvalores debe tomar en cuenta esta no-ortogonalidad [50]. En la sección 3.3 se presentan las energías variacionales para los estados más bajos de excitación vibracional-rotacional, para un valor fijo de  $Z = 1$  y diferentes valores del parámetro  $A$ . En la discusión se analiza la validez de este tipo de funciones de prueba y la perspectiva de utilizarlas en el estudio de otros potenciales supersingulares.

### 3.2 ANALISIS VARIACIONAL LINEAL.

La Ecuación de Schrödinger en la coordenada radial por resolver, puede ser escrita como

$$\left[ -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{A}{r^4} - \frac{Z}{r} \right] R(r) = E R(r) \quad (3.6)$$

Para el análisis variacional se utiliza la base de funciones

$$R_{n_r \ell}(r, \beta) = N_{n_r \ell} e^{-\alpha/r - \beta r/n} r^\ell M\left(-n_r; 2\ell + 2; \frac{2\beta r}{n}\right) \quad (3.7)$$

en esta ecuación se pueden identificar las funciones hidrogenoides con el parámetro de carga  $\beta$  y  $n = n_r + \ell + 1$ , multiplicadas por el factor de modulación exponencial. La eliminación del término supersingular en la ecuación (3.6) queda asegurada si el parámetro  $\alpha$  toma el valor

$$\alpha = \sqrt{A} \quad (3.8)$$



Las funciones de la ecuación (3.7) forman una base completa, pero no-ortogonal debido a la presencia del factor de modulación.

Como ya fue anticipado, la solución variacional de la ecuación (3.6) es formulada utilizando primero las funciones sin nodos radiales dadas en la ecuación (3.7), en cuyo caso es  $n_r = 0$  y la función hipergeométrica confluyente  $M$  se convierte en uno. En este caso, la evaluación del valor de expectación de la energía se realiza de manera directa y el resultado es

$$\begin{aligned}
E_{\nu=0,\ell}(\beta) = & -\left(\frac{\beta}{\ell+1}\right)^2 - \frac{2\alpha\ell\left(\frac{\beta}{\alpha(\ell+1)}\right)^{3/2} K_{2\ell}\left(4\sqrt{\frac{\alpha\beta}{\ell+1}}\right)}{K_{2\ell+3}\left(4\sqrt{\frac{\alpha\beta}{\ell+1}}\right)} + \\
& \frac{2\left(\frac{\beta}{\ell+1}\right)^2 K_{2\ell+1}\left(4\sqrt{\frac{\alpha\beta}{\ell+1}}\right) + (2\beta - Z)\sqrt{\frac{\beta}{\alpha(\ell+1)}} K_{2\ell+2}\left(4\sqrt{\frac{\alpha\beta}{\ell+1}}\right)}{K_{2\ell+3}\left(4\sqrt{\frac{\alpha\beta}{\ell+1}}\right)}
\end{aligned} \tag{3.9}$$

donde el primer término corresponde a la energía del átomo de hidrógeno y los términos sucesivos en las fracciones involucran los valores de expectación de las potencias inversas de  $r$ ,  $1/r^p$  para  $p = 3, 2, 1$ , en términos de las funciones modificadas de Bessel asociadas a las integrales [51]

$$\int_0^\infty x^{\nu-1} e^{-\frac{\gamma}{x} - \delta x} dx = 2\left(\frac{\gamma}{\delta}\right)^{\nu/2} K_\nu\left(2\sqrt{\gamma\delta}\right) \tag{3.10}$$

La integral de normalización en el denominador de la ecuación (3.9) corresponde a  $p = 0$ . La ecuación (3.9) para los estados de energía sin excitación vibracional  $\nu = 0$ , exhibe una dependencia explícita de las sucesivas excitaciones rotacionales  $\ell = 0, 1, 2, \dots$ , y del parámetro variacional  $\beta$ . De acuerdo con el principio variacional las mejores energías se obtienen de la minimización de

$$\frac{dE_{\nu=0,\ell}(\beta)}{d\beta} = 0 \tag{3.11}$$

La minimización de la energía y la optimización del parámetro variacional es llevado a cabo utilizando el programa *Mathematica* [32] para obtener la ecuación (3.11) de la ecuación (3.9) y valores fijos de  $Z$ ,  $A$  y  $\ell$ , y resolviendo numéricamente para  $\beta$ .

La solución variacional lineal de la ecuación (3.6) para estados con cualquier grado de excitación vibracional y rotacional,  $\nu = 0, 1, 2, \dots$ ,  $\ell = 0, 1, 2, \dots$  es construida usando la base de la ecuación (3.7)

$$R_{\nu\ell}(r) = \sum_{n_r=0}^N a_{\nu n_r} R_{n_r\ell}^H(r, \beta) \quad (3.12)$$

La no-ortogonalidad de la base dada en la ecuación (3.7) nos lleva a la siguiente forma del problema de eigenvalores para la ecuación (3.6)

$$Ha = ESa \quad (3.13)$$

donde  $a$  es la matriz columna formada por el eigenvector cuyas componentes son  $a_{\nu n_r}$ , y  $S$  es la matriz de traslape de las funciones de la ecuación (3.7). La forma explícita de los elementos de matriz es

$$\langle n'_r\ell | n_r\ell \rangle = N_{n'_r\ell} N_{n_r\ell} \sum_{s=0}^{n'_r} \sum_{t=0}^{n_r} \frac{(-n'_r)_s (-n_r)_t}{(2\ell+2)_s! (2\ell+2)_t!} \frac{(2\beta)^{s+t}}{n'^s n^t}. \quad (3.14)$$

$$2 \left[ \frac{2\alpha}{\beta \left( \frac{1}{n'} + \frac{1}{n} \right)} \right]^{(2\ell+3+s+t)/2} K_{2\ell+3+s+t} \left( 2\sqrt{2\alpha\beta \left( \frac{1}{n'} + \frac{1}{n} \right)} \right)$$

donde los elementos de matriz de la diagonal tienen el valor uno, correspondiendo a la integral de normalización, y los elementos de matriz fuera de la diagonal tienen un valor absoluto menor que uno.

$$\begin{aligned}
\langle n'_r \ell | H | n_r \ell \rangle &= -\frac{\beta^2}{n^2} \langle n'_r \ell | n_r \ell \rangle - 2\alpha \ell \left\langle n'_r \ell \left| \frac{1}{r^3} \right| n_r \ell \right\rangle + \\
& \frac{2\alpha\beta}{n} \left\langle n'_r \ell \left| \frac{1}{r^2} \right| n_r \ell \right\rangle + (2\beta - Z) \left\langle n'_r \ell \left| \frac{1}{r} \right| n_r \ell \right\rangle + I_{n'_r n_r}
\end{aligned} \tag{3.15}$$

donde

$$\begin{aligned}
\left\langle n'_r \ell \left| \frac{1}{r^p} \right| n_r \ell \right\rangle &= N_{n'_r \ell} N_{n_r \ell} \sum_{s=0}^{n'_r} \sum_{t=0}^{n_r} \frac{(-n'_r)_s}{(2\ell+2)_s s!} \frac{(-n_r)_t}{(2\ell+2)_t t!} \frac{(2\beta)^{s+t}}{n'^s n^t}. \\
& 2 \left[ \frac{2\alpha}{\beta(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n})} \right]^{(2\ell+3-p+s+t)/2} K_{2\ell+3-p+s+t} \left( 2\sqrt{2\alpha\beta\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n}\right)} \right)
\end{aligned} \tag{3.16a}$$

y

$$\begin{aligned}
I_{n'_r n_r} &= \frac{4\alpha\beta n_r}{n(\ell+1)} N_{n'_r \ell} N_{n_r \ell} \sum_{s=0}^{n'_r} \sum_{t=0}^{n_r} \frac{(-n'_r)_s}{(2\ell+2)_s s!} \frac{(-n_r+1)_t}{(2\ell+3)_t t!} \frac{(2\beta)^{s+t}}{n'^s n^t}. \\
& \left[ \frac{2\alpha}{\beta(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n})} \right]^{(2\ell+1+s+t)/2} K_{2\ell+1+s+t} \left( 2\sqrt{2\alpha\beta\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n}\right)} \right)
\end{aligned} \tag{3.16b}$$

Para la determinación de los eigenvalores de la energía y los eigenvectores de la ecuación (3.13) se hace uso del procedimiento de diagonalización de una matriz real simétrica de traslape  $S$  por una matriz ortogonal  $P$

$$P S \tilde{P} = d \tag{3.17}$$

proporcionando los eigenvalores positivos  $d_i$ . El problema de eigenvalores se transforma en

$$(d^{-1/2}PH\tilde{P}d^{-1/2})(d^{1/2}Pa) = E(d^{1/2}Pa) \quad (3.18)$$

donde la matriz que debe ser diagonalizada

$$H' = d^{-1/2}PH\tilde{P}d^{-1/2} \quad (3.19)$$

es real y simétrica, y los eigenvectores

$$\Psi' = d^{1/2}Pa \quad (3.20)$$

son el paso intermedio para obtener los eigenvectores de la ecuación (3.13)

$$a = \tilde{P}d^{-1/2}\Psi' \quad (3.21)$$

Las ecuaciones (3.14) a (3.16) permiten la implementación numérica en la construcción y diagonalización de las matrices dadas en las ecuaciones (3.17) y (3.18). Los resultados numéricos para las energías vibracionales-rotacionales  $E_{\nu\ell}$  obtenidas de la ecuación (3.18) son reportadas en la siguiente sección.

### 3.3 RESULTADOS NUMERICOS Y DISCUSION.

Los resultados numéricos de la optimización del parámetro variacional de las funciones de prueba hidrogenoides moduladas, y las energías asociadas a los estados sin nodos radiales son presentados en la Tabla 3.1, para un valor fijo de  $Z = 1$  en la ecuación (3.6) y el valor de  $\alpha$  dado en la ecuación (3.8). Las columnas contienen sucesivamente el parámetro de intensidad  $A$  del término

supersingular, el número cuántico de momento angular orbital  $\ell$ , los valores optimizados del parámetro  $\beta$  y las energías  $E_{0,\ell}$  de las ecuaciones (3.9) y (3.11).

En los números presentados en la Tabla 3.1 se puede observar una tendencia sistemática. Conforme el parámetro de intensidad  $A$  del término supersingular se hace cada vez más pequeño, el potencial de nuestro interés dado en la ecuación (3.5) tiende al potencial puramente coulombiano. Correspondientemente, los niveles de energía para los estados con  $\ell = 0, 1, 2$  tienden a los niveles hidrogenoides conforme  $A$  toma valores cada vez más pequeños, es así que para  $A = 0.0001$  los niveles están muy cercanos a los valores  $-0.25$ ,  $-0.25/2^2$  y  $-0.25/3^2$ , característicos del átomo de hidrógeno con una carga nuclear  $Z/2$ . Indudablemente, los estados de momento angular más bajo son los más afectados por la presencia del término supersingular en el potencial y este efecto se ve disminuido cada vez más en los estados de momento angular más alto. Este comportamiento se ve numéricamente reflejado por el decremento de las diferencias y el incremento de la cercanía del parámetro de carga  $\beta \rightarrow Z/2$ , conforme  $A \rightarrow 0$ .

La convergencia de los eigenvalores de la energía  $E_{0,\ell}$  para  $\ell = 0$  y  $1$  y  $A = 0.0001$ , obtenida de la diagonalización de la ecuación (3.18), está explícitamente ilustrada en la Tabla 3.2 conforme se incrementa la dimensión de las correspondientes matrices. La construcción numérica de los elementos de matriz de las ecuaciones (3.15), (3.16) y la diagonalización de la ecuación (3.18) fueron implementados en un programa *Fortran*. Los resultados convergidos para matrices de  $40 \times 40$  con diferentes valores del parámetro de intensidad  $A$ , y los sucesivos números cuánticos vibracionales  $\nu = 0, 1, 2, 3$  y rotacionales  $\ell = 0, 1, 2$  se muestran en la Tabla 3.3. En esta Tabla 3.3, se puede advertir que la tendencia sistemática de las eigenenergías  $E_{0,\ell}$  conforme varía  $A$ , reconocida en la Tabla 3.1 y descrita en el párrafo previo, se extiende también a los niveles de excitación vibracionales y rotacionales más altos.

En la presente investigación, el factor de modulación exponencial en la base dada en la ecuación (3.7) aseguró el comportamiento correcto de la función de prueba de la ecuación (3.12) para  $r \rightarrow 0$ . El estudio de otros potenciales supersingulares debe también asegurar el comportamiento propio de la función de onda para distancias pequeñas. Si el potencial supersingular de la ecuación (3.6) es de la forma  $A/r^n$ , un factor de modulación del tipo  $\exp(-\alpha/r^s)$  con  $2s + 2 = n$  y  $\alpha = \sqrt{A}/s$  asegurará tal comportamiento correcto.

**Tabla 3.1** Las entradas sucesivas corresponden al parámetro de intensidad  $A$  del término supersingular, el momento angular orbital  $\ell$ , el parámetro optimizado  $\beta$  de las ecuaciones (3.9) y (3.11), y las mejores energías  $E_{0\ell}$  de las mismas ecuaciones (3.9-3.11). ‡

$A$	$\ell$	$\beta$	$E_{0\ell}$
0.0001	0	0.4910626869972242	-0.245416062
	1	0.5004090585713405	-0.062499543
	2	0.5001109015403303	-0.027777772
0.01	0	0.4417940838972697	-0.218082862
	1	0.5035416500133421	-0.062462114
	2	0.5010904177064952	-0.027777238
1.0	0	0.3112405646772868	-0.138325359
	1	0.5103795011960180	-0.060669475
	2	0.5092554676490551	-0.027729914
25	0	0.2089689867723217	-0.076567812
	1	0.4556304289578258	-0.050321472
	2	0.5222653550125408	-0.026972985
100	0	0.1715447244001531	-0.055953927
	1	0.4002444926046950	-0.042000510
	2	0.5140164787822753	-0.025583677

**Tabla 3.2** Eigenvalores de la energía  $E_{0\ell}$  de la diagonalización de la ecuación (3.18) para matrices de diferente dimensión  $N$ . Se ilustra el patrón de convergencia para  $A = 0.0001$ .

$N$	$E_{0s}$	$E_{0p}$
1	-0.245416062122	-0.062499542953
10	-0.245474657314	-0.062499702318
15	-0.245493734657	-0.062499795263
20	-0.245499432819	-0.062499807825
25	-0.245500179211	-0.062499814278
30	-0.245501719251	-0.062499816655
35	-0.245501727189	-0.062499817461
40	-0.245501731237	-0.062499831625

**Tabla 3.3** Las entradas corresponden al parámetro de intensidad  $A$  del término supersingular, y las energías variacionales lineales  $E_{\nu\ell}$  para los sucesivos estados vibracionales-rotacionales.

$A$	$E_{0s}$	$E_{1s}$	$E_{2s}$	$E_{3s}$
0.0001	-0.2455017	-0.0624851	-0.0277752	-0.0156232
0.01	-0.2210285	-0.0614360	-0.0273129	-0.0152913
1	-0.1495349	-0.0479544	-0.0217006	-0.0123192
25	-0.0870562	-0.0330160	-0.0157534	-0.0090969
100	-0.0638181	-0.0262348	-0.0131638	-0.0076754
$A$	$E_{0p}$	$E_{1p}$	$E_{2p}$	$E_{3p}$
0.0001	-0.0624998	-0.0277762	-0.0156239	-0.0099992
0.01	-0.0624742	-0.0277693	-0.0156213	-0.0099981
1	-0.0607221	-0.0272018	-0.0153681	-0.0098599
25	-0.0591760	-0.0238182	-0.0138866	-0.0090883
100	-0.0478551	-0.0209881	-0.0125968	-0.0071219
$A$	$E_{0d}$	$E_{1d}$	$E_{2d}$	$E_{3d}$
0.0001	-0.0277777729	-0.0156247253	-0.0099997412	-0.0069443361
0.01	-0.0277774	-0.0156242	-0.0099992	-0.0069441
1	-0.0277438	-0.0156089	-0.0099913	-0.0069393
25	-0.0270638	-0.0152925	-0.0098218	-0.0068381
100	-0.0256810	-0.0146659	-0.0094889	-0.0066413

‡ Los números mostrados en la Tabla 3.1 fueron obtenidos utilizando la versión 1.3 de *Mathematica*. En esta tabla se presenta el parámetro  $\beta$  con 16 dígitos y las energías  $E_{0\ell}$  con 9. Es importante señalar que al ser recalculados estos números utilizando la versión 3.0 de *Mathematica*, se encuentra que el parámetro  $\beta$  solo coincide hasta la novena cifra, mientras que las energías  $E_{0\ell}$  coinciden hasta la octava. Durante una plática, el Dr. Jorge Garza me comentó que el programa *Mathematica* dispone de una opción llamada *SetAccuracy*, mediante la cual es posible controlar la precisión con la cual se desean obtener los resultados; aunque, naturalmente, el precio que hay que pagar por una precisión elevada es consumo de tiempo de máquina.

# CAPITULO 4

## ***ION MOLECULAR DEL HIDROGENO DENTRO DE CAJAS ESFEROIDALES PROLATAS CON PAREDES PENETRABLES: PROPIEDADES ELECTRONICAS Y VIBRACIONALES.***

### 4.1 INTRODUCCION.

La gran riqueza de información experimental sobre la respuesta de materiales moleculares a altas presiones ha crecido considerablemente en los últimos años, debido principalmente a los importantes cambios que se operan en sus propiedades físicas y químicas, abriendo la posibilidad de crear nuevas clases de materiales [52]. El desarrollo de los correspondientes tratamientos teóricos involucra diferentes grados de complejidad, tales como métodos cuánticos de Monte Carlo [53,54], dinámica molecular *ab initio* [55], métodos de densidad funcional [56-58] y modelos basados sobre confinamiento cuántico [59,60].

A pesar de su relativa simplicidad comparada con métodos más sofisticados, los modelos de confinamiento cuántico han ganado un interés creciente en años recientes debido a su flexibilidad para modelar efectos de presión locales en las propiedades atómicas y moleculares, así como también en las propiedades de otros sistemas electrónicos bajo confinamiento espacial, como fue revisado por Fröman *et al.* en [59] y Jaskolski en [60]. Contribuciones más recientes reflejan este interés creciente, como, por ejemplo, el caso de propiedades de átomos bajo presión [61-69], disociación molecular de  $H_2$  inducida por presión [70], efectos del confinamiento sobre las energías de ionización atómica y molecular [71-73], inserción reversible de átomos en sólidos [74], sistemas hidrogenoides confinados en diferentes geometrías [75,76], efectos de confinamiento químico [77], etc.

El ion molecular del hidrógeno ( $H_2^+$ ), el sistema molecular más simple, ha servido como una referencia muy importante para calibrar aproximaciones teóricas en el estudio de propiedades moleculares y por esta razón, es el sistema más adecuado para poner a prueba nuevos modelos para el análisis de sistemas moleculares



bajo presión. En este sentido, los efectos de la presión sobre las propiedades del estado base del  $H_2^+$  han sido examinados con el modelo de confinamiento en una caja esférica con distintas aproximaciones [78-82]. Cottrell [78] propuso por primera vez el modelo del  $H_2^+$  confinado en una caja esférica de paredes impenetrables usando el método variacional y como función de onda, una función de prueba de un solo parámetro, sugerida por James para el estado base de la molécula libre [83], multiplicada por un factor de corte para que la función de onda en el interior de la caja confinante se anule en la posición de la pared. En su trabajo, Cottrell obtuvo como depende de la presión la energía del estado base en términos del tamaño de la caja y de la distancia internuclear. Más tarde, Singh [79] presentó un cálculo más exacto aplicando la teoría de perturbaciones de la frontera al mismo sistema y también analizó el uso de una mejor función de onda de prueba para el tratamiento variacional de Cottrell.

Tres décadas después del desarrollo de Cottrell, Ley-Koo y Cruz [80] construyeron la solución exacta de la ecuación de Schrödinger, en la aproximación de Born-Oppenheimer, para sistemas de un electrón en el campo coulombiano de uno o dos núcleos fijos situados en los focos de las cajas esféricas prolatas de paredes impenetrables. El método de solución propuesto por estos autores les permitió obtener los eigenvalores de la energía y las eigenfunciones para los estados más bajos de los sistemas confinados isoelectrónicos  $H$ ,  $H_2^+$  y  $HeH^{2+}$  para diferentes tamaños y excentricidades de caja. En este trabajo, el interés se centró en la evaluación de los efectos del confinamiento espacial sobre el desdoblamiento hiperfino del  $H$  y  $H_2^+$ , mientras que los efectos de la presión no fueron investigados.

Poco después de este desarrollo, LeSar y Herschbach [81] llevaron a cabo un cálculo variacional utilizando una función de onda de cinco términos de tipo James-Coolidge [84], para estudiar como dependen de la presión la longitud de enlace, la energía del estado base, la polarizabilidad, el momento cuadrupolar y las propiedades vibracionales de las moléculas confinadas  $H_2^+$  y  $H_2$  en cajas esféricas de paredes impenetrables. En [81] se hizo además un interesante análisis sobre la adecuación de los modelos de caja para tener en cuenta los aspectos moleculares de compresión, comparando sus predicciones con experimentos realizados en hidrógeno molecular a altas presiones. Una conclusión común a los trabajos citados en las referencias [78-81], es que el modelo de la caja rígida (paredes impenetrables) sobreestima el efecto de compresión sobre las propiedades electrónicas y vibracionales del sistema molecular comparadas

con el experimento. Por supuesto, el modelo podría mejorarse permitiendo que las cajas confinantes tengan paredes penetrables.

El primer modelo teórico para el  $H_2^+$  dentro de cajas esféricas de paredes penetrables, con los núcleos situados en los focos, fue presentado en el año de 1988 por Gorecki y Byers-Brown en un artículo titulado *On the ground state of the hydrogen molecule-ion  $H_2^+$  enclosed in hard and soft spherical boxes* [82]. Estos autores utilizaron un enfoque de perturbación iterativa de la frontera junto con una acertada elección del potencial de confinamiento que permite que la correspondiente ecuación de Schrödinger sea separable en sus componentes hiperboloidal y esférico. Este cálculo fue más preciso que el tratamiento variacional de LeSar y Herschbach para el caso de la pared impenetrable, puesto que sus valores para la energía del estado base están muy cercanos a los valores exactos de Ley-Koo y Cruz. Específicamente, los resultados de la referencia [82] dan distancias internucleares más cortas en función de la presión, que los reportados en la referencia [81], así como significativas variaciones en la anisotropía, la polarizabilidad y los parámetros de la expansión de Dunham. Así pues, hasta el año 1988, los valores reportados en [82] para la dependencia de la presión del estado electrónico base y las propiedades vibracionales del  $H_2^+$  confinado en cajas penetrables, eran los más precisos obtenidos para este sistema.

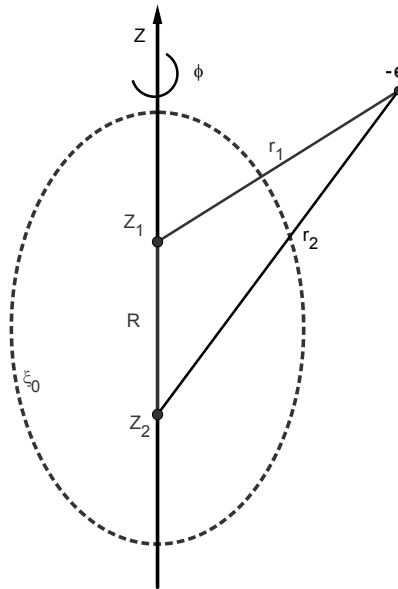
En este capítulo se construye la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el  $H_2^+$  confinado en cajas esféricas prolatas de paredes penetrables, en la aproximación de Born-Oppenheimer. El trabajo está organizado como sigue. En la segunda sección se formula y resuelve el problema de eigenvalores. El modelo está definido por los términos de energía potencial, incluyendo la energía de interacción coulombiana y el término de la barrera de potencial que actúa en el exterior de la caja esférica. Tal potencial permite la separación de la ecuación de Schrödinger, con soluciones comunes en las coordenadas azimutal e hiperboloidal y diferentes soluciones esféricas en el interior y el exterior de la caja. Las soluciones interior y exterior y sus derivadas tienen que ser igualadas en la superficie de la caja, condición que es equivalente a exigir que la derivada logarítmica sea continua en la superficie del esferoide que define el interior y el exterior de la caja. La tercera sección está dedicada al estudio del estado electrónico base y la evaluación de las propiedades vibracionales tales como la energía total, la presión promedio, los parámetros de Dunham, la polarizabilidad y el momento cuadrupolar. Finalmente, en la cuarta sección se presentan los resultados numéricos obtenidos en una serie de tablas de datos y figuras y también se discuten las características relevantes en relación al efecto del tamaño de la caja y la penetrabilidad sobre las propiedades físicas del sistema.

## 4.2 FORMULACION Y SOLUCION DEL PROBLEMA DE EIGEN-VALORES.

El modelo del ion molecular del hidrógeno dentro de cajas esféricas prolatas con paredes penetrables, está definido por los siguientes términos de energía potencial

$$V(r_1, r_2, R) = -\frac{Z_1 e^2}{r_1} - \frac{Z_2 e^2}{r_2} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} + \frac{U^0 e^2 (r_1 + r_2)^2}{4r_1 r_2} \Theta(\xi - \xi_0) \quad (4.1)$$

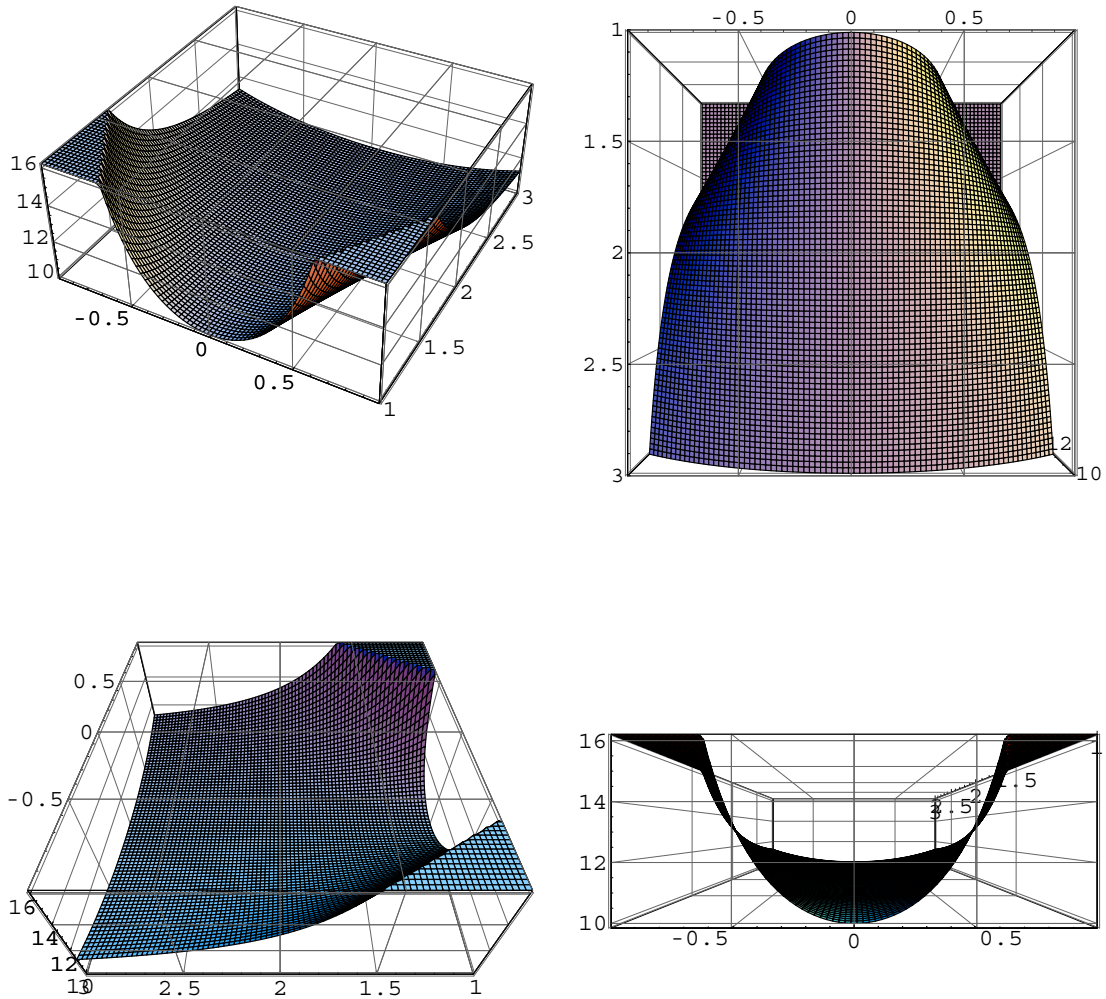
Aquí  $Z_1$  y  $Z_2$  son los números de carga de los respectivos núcleos y  $R$  es su distancia de separación,  $r_1$  y  $r_2$  representan la distancia del electrón a cada uno de los núcleos fijos, de tal manera que los primeros tres términos corresponden a las energías de Coulomb entre los correspondientes pares de cargas, véase el siguiente esquema.



**Figura 4.1.** Ilustración de la disposición geométrica de las cargas. Nótese que la superficie esférica punteada sugiere la penetrabilidad de la pared.

El cuarto término representa la barrera de potencial que actúa solo fuera del esferoide definido por la coordenada esférica  $\xi = \xi_0$  como se indica por la

función escalón de Heaviside;  $U^0$  es un factor de intensidad que define la altura de la barrera en el plano ecuatorial  $r_1 = r_2$  y también en la región asintótica donde  $r_1 \rightarrow \infty$  y  $r_2 \rightarrow \infty$ .



**Figura 4.2.** Figura que ilustra el potencial confinante representado por el cuarto término de la ecuación (4.1). Este potencial que actúa solo fuera de la caja es presentado desde varios ángulos para apreciar mejor sus detalles.

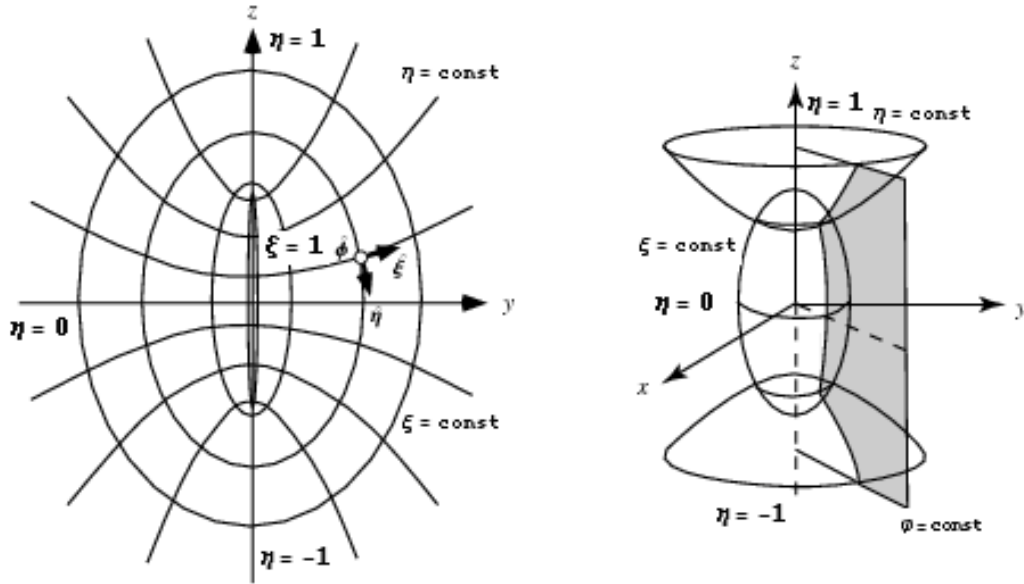
Una vez descrito el modelo físico que nos interesa estudiar, pasemos a hacer una breve descripción del sistema de coordenadas esferoidales prolatas, que es la base coordenada con la que en lo sucesivo trabajaremos. Un sistema de coordenadas esferoidales prolatas consta de familias de elipsoides e hiperboloides confocales

cuyo eje de revolución se toma como el eje  $z$ . Este sistema de coordenadas está caracterizado por el conjunto de variables  $(\xi, \eta, \varphi)$  definidas como

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}; \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{R}; \quad \varphi = \varphi \quad (4.2)$$

Donde  $r_1$  y  $r_2$  son, respectivamente, las distancias desde cualquier punto del espacio hasta los focos ubicados en los puntos  $F_1(x = 0, y = 0, z = -R/2)$  y  $F_2(x = 0, y = 0, z = R/2)$ , siendo la separación entre los focos igual a  $R$ . El dominio de definición de cada una de estas variables es

$$1 \leq \xi < \infty; \quad -1 \leq \eta \leq 1; \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad (4.3)$$



**Figura 4.3.** Sistema ortogonal de coordenadas esferoidales prolatas  $(\xi, \eta, \varphi)$ .

Geoméricamente hablando  $\xi$  y  $\eta$  representan el inverso de la excentricidad de una elipse y una hipérbola, respectivamente, mientras que  $\varphi$  es simplemente el ángulo de rotación alrededor del eje  $z$ . A partir de la conexión que existe entre la base cartesiana  $(x, y, z)$  y la base esferoidal prolata  $(\xi, \eta, \varphi)$ , a saber

$$\begin{aligned}
x &= \frac{R}{2} \sqrt{\xi^2 - 1} \sqrt{1 - \eta^2} \cos \varphi \\
y &= \frac{R}{2} \sqrt{\xi^2 - 1} \sqrt{1 - \eta^2} \operatorname{sen} \varphi \\
z &= \frac{R}{2} \xi \eta
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Tenemos que los factores de escala en este sistema de coordenadas pueden escribirse como

$$\begin{aligned}
h_\xi &= \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1}} \\
h_\eta &= \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2}} \\
h_\varphi &= \frac{R}{2} \sqrt{\xi^2 - 1} \sqrt{1 - \eta^2}
\end{aligned} \tag{4.5}$$

De tal manera que, en términos de las coordenadas esferoidales prolatas y en la aproximación de Born-Oppenheimer, la ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\begin{aligned}
&\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{(\xi^2 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \right. \\
&\quad - \frac{2e^2 (Z_1 + Z_2)\xi + (Z_2 - Z_1)\eta}{R(\xi^2 - \eta^2)} + \frac{U^0 e^2}{a_0} \frac{\xi^2}{\xi^2 - \eta^2} \Theta(\xi - \xi_0) \\
&\quad \left. + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \right\} \Psi(\xi, \eta, \varphi) = E \Psi(\xi, \eta, \varphi)
\end{aligned} \tag{4.6}$$

La elección específica de tal barrera de potencial para confinar al electrón permite la separación de la ecuación de Schrödinger en el interior y en el exterior del esferoide  $\xi = \xi_0$ , con ecuaciones comunes en la coordenada hiperboloidal  $\eta$  y la

coordenada azimutal  $\varphi$ . De hecho, si se propone la función de onda en la forma factorizable

$$\Psi(\xi, \eta, \varphi) = \Xi(\xi)H(\eta)\Phi(\varphi) \quad (4.7)$$

Al sustituir la ecuación (4.7) en la ecuación (4.6) y llevar a cabo la separación de variables, se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales ordinarias

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi \quad (4.8)$$

$$\left\{ -\frac{d}{d\eta}(1-\eta^2)\frac{d}{d\eta} + \frac{m^2}{1-\eta^2} - (Z_2 - Z_1)\rho\eta - p^2\eta^2 \right\} H(\eta) = KH(\eta) \quad (4.9)$$

$$\left\{ -\frac{d}{d\xi}(\xi^2 - 1)\frac{d}{d\xi} + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - (Z_1 + Z_2)\rho\xi + p^2\xi^2 \right\} \Xi_i(\xi) = -K\Xi_i(\xi) \quad (4.10a)$$

$$\left\{ -\frac{d}{d\xi}(\xi^2 - 1)\frac{d}{d\xi} + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - (Z_1 + Z_2)\rho\xi + q^2\xi^2 \right\} \Xi_e(\xi) = -K\Xi_e(\xi) \quad (4.10b)$$

En estas ecuaciones  $m^2$  y  $K$  son las constantes de separación. Nótese que en las dos últimas ecuaciones [(4.10a) y (4.10b)], se ha hecho la distinción entre las formas de las soluciones en el interior  $\xi < \xi_0$  y en el exterior  $\xi > \xi_0$ , al etiquetar las respectivas funciones como  $\Xi_i(\xi)$  y  $\Xi_e(\xi)$ . Aquí se ha introducido el parámetro adimensional  $\rho$  para la distancia internuclear

$$\rho = \frac{R}{a_0} \quad (4.11)$$

la energía electrónica

$$\epsilon = \frac{2a_0 E}{e^2} - \frac{2Z_1 Z_2}{\rho} \quad (4.12)$$

los respectivos coeficientes de los términos cuadráticos en las ecuaciones (4.10a) y (4.10b) están definidos por

$$p^2 = -\frac{\rho^2 \epsilon}{4} > 0 \quad (4.13a)$$

$$q^2 = \frac{\rho^2}{4}(2U^0 - \epsilon) > 0 \quad (4.13b)$$

La ecuación (4.8) es la ecuación de eigenvalores para el cuadrado de la componente  $z$  del momento angular orbital, cuyas eigensoluciones normalizadas son  $\Phi_m(\varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$  con eigenvalores enteros  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  correspondientes a los estados  $\sigma, \pi, \delta, \dots$ .

La ecuación (4.9) en la coordenada hiperboloidal ( $-1 \leq \eta \leq 1$ ), es válida tanto en el interior como en el exterior del esferoide definido por  $\xi = \xi_0$ . Sus soluciones pueden ser construidas siguiendo el método matricial de [80]. Específicamente, la eigensolución se escribe como una superposición de polinomios asociados de Legendre

$$H(\eta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} c_{\ell} |\ell m\rangle \quad (4.14)$$

donde

$$|\ell m\rangle = \sqrt{\frac{(2\ell + 1)(\ell - m)!}{2(\ell + m)!}} P_{\ell}^m(\eta) \quad (4.15)$$



Nótese que los primeros dos términos dentro del paréntesis de la ecuación (4.9) corresponden al operador de Legendre cuyo eigenvalor es  $\ell(\ell + 1)$  cuando se aplica a los polinomios asociados de Legendre  $P_\ell^m(\eta)$ . Correspondientemente, la matriz para la ecuación (4.9) toma la forma

$$\begin{aligned}
& - \frac{\rho^2}{2\ell - 1} \sqrt{\frac{(\ell + m)(\ell + m - 1)(\ell - m)(\ell - m - 1)}{(2\ell + 1)(2\ell - 3)}} \delta_{\ell-2,\ell'} \\
& - \rho(Z_2 - Z_1) \sqrt{\frac{(\ell + m)(\ell - m)}{(2\ell + 1)(2\ell - 1)}} \delta_{\ell-1,\ell'} \\
& \left[ \ell(\ell + 1) - p^2 \frac{(2\ell + 3)(\ell + m)(\ell - m) + (2\ell - 1)(\ell + m + 1)(\ell - m + 1)}{(2\ell + 1)(2\ell - 1)(2\ell + 3)} - K \right] \delta_{\ell,\ell'} \\
& - \rho(Z_2 - Z_1) \sqrt{\frac{(\ell + m + 1)(\ell - m + 1)}{(2\ell + 1)(2\ell + 3)}} \delta_{\ell+1,\ell'} \\
& - \frac{\rho^2}{2\ell + 3} \sqrt{\frac{(\ell + m + 1)(\ell + m + 2)(\ell - m + 1)(\ell - m + 2)}{(2\ell + 1)(2\ell + 5)}} \delta_{\ell+2,\ell'}
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Los elementos de matriz de  $\eta$  en la base elegida y con las reglas de selección  $\Delta\ell = \pm 1$  se identifican en la ecuación (4.16) como aquellos términos asociados a  $\delta_{\ell-1,\ell'}$  y  $\delta_{\ell+1,\ell'}$ . En tanto que los elementos de matriz de  $\eta^2$  con las reglas de selección  $\Delta\ell = \pm 2$ , corresponden a los términos asociados a  $\delta_{\ell-2,\ell'}$  y  $\delta_{\ell+2,\ell'}$ . Para moléculas heteronucleares con  $Z_1 \neq Z_2$  la matriz es pentadiagonal. Para moléculas homonucleares es  $Z_1 = Z_2$  y claramente los elementos de matriz de  $\eta$  son nulos, entonces la matriz se hace tridiagonal y en este caso la expansión de la ecuación (4.14) contiene solamente polinomios de Legendre de la misma paridad correspondientes a estados pares o impares. Para valores dados de  $m, \rho$  y  $p^2$ , la diagonalización de la ecuación (4.16) conduce a la determinación de los eigenvalores de la constante de separación  $K$  y los coeficientes  $c_\ell$  de la expansión dada en la ecuación (4.14). Las ecuaciones (4.10a) y (4.10b) en la coordenada esferoidal tienen ambas la misma forma, difiriendo solo en el parámetro de la energía  $p^2$  o  $q^2$  definidos respectivamente en las ecuaciones (4.13a) y (4.13b). Las condiciones sobre las respectivas soluciones en la frontera del esferoide  $\xi = \xi_0$  son

$$\Xi_i(\xi_0) = \Xi_e(\xi_0) \quad (4.17)$$

y

$$\Xi'_i(\xi_0) = \Xi'_e(\xi_0) \quad (4.18)$$

con lo cual se completa la definición del problema de eigenvalores.

La solución para la región exterior ( $\xi > \xi_0$ ), se elige como una solución tipo Jaffé [85]

$$\Xi_e(\xi) = N_e(\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma \sum_{t=0}^{\infty} b_t \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^t \quad (4.19)$$

donde  $N_e$  es la constante de normalización y el parámetro  $\sigma$  está definido por

$$\sigma = \frac{(Z_1 + Z_2)\rho}{2q} - (|m| + 1) \quad (4.20)$$

Los coeficientes  $b_t$  de la expansión satisfacen la relación de recurrencia de tres términos

$$\alpha_t b_{t+1} + \beta_t b_t + \gamma_t b_{t-1} = 0 \quad (4.21)$$

donde

$$\begin{aligned} \alpha_t &= (t + 1)(t + |m| + 1) \\ \beta_t &= -2t^2 - (4q - 2\sigma)t - (K + q^2) + 2q\sigma + (|m| + 1)(|m| + \sigma) \\ \gamma_t &= (t - 1 - \sigma)(t - 1 - \sigma - |m|) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Utilizando el procedimiento dado por Hunter y Pritchard en la referencia [86], la ecuación (4.21) puede ser reescrita en forma matricial. La diagonalización de tal matriz proporciona los eigenvalores de  $K$  y los coeficientes  $b_t$  de la expansión dada en la ecuación (4.21) para valores elegidos de  $m$ ,  $\rho$  y  $q^2$ . Las soluciones de las ecuaciones (4.9) y (4.10b) deben tener un valor común de  $K$  y valores de  $p^2$  y  $q^2$  compatibles con las ecuaciones (4.13a) y (4.13b) para un valor elegido de la barrera de potencial  $U^0$ .

Para la región interior ( $\xi < \xi_0$ ), proponemos una solución del tipo citado en la referencia [80]

$$\Xi_i(\xi) = N_i(\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} \sum_{s=0}^{\infty} d_s \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^s \quad (4.23)$$

donde  $N_i$  es la constante de normalización y los coeficientes  $d_s$  de la expansión satisfacen la siguiente relación de recurrencia de cinco términos

$$\alpha_s d_{s+1} + \beta'_s d_s + \gamma'_s d_{s-1} + \delta_s d_{s-2} + \epsilon_s d_{s-3} = 0 \quad (4.24)$$

con

$$\begin{aligned} \alpha_s &= (s+1)(s+|m|+1) \\ \beta'_s &= -2s(2s+|m|) + |m|(|m|+1) + \rho(Z_1 + Z_2) - p^2 - K \\ \gamma'_s &= 6(s-1)^2 - 2[|m|(|m|+1) + p^2 - K] \\ \delta_s &= 2(s-2)(-2s+|m|+4) + |m|(|m|+1) - \rho(Z_1 + Z_2) - p^2 - K \\ \epsilon_s &= (s-3)(s-|m|-3) \end{aligned} \quad (4.25)$$

Aquí los valores de  $m$ ,  $\rho$ ,  $p^2$  y  $K$  de la solución de la ecuación (4.16) permiten generar los coeficientes de la expansión dada en la ecuación (4.23), utilizando las ecuaciones (4.24) y (4.25), iniciando con  $d_0 = 1$  y  $d_{-n} = 0$ .

Las derivadas de las soluciones exterior e interior, dadas respectivamente en las ecuaciones (4.19) y (4.23), pueden ser evaluadas directamente, tomando las formas respectivas

$$\Xi'_e(\xi) = N_e(\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} e^{-q\xi}(\xi + 1)^\sigma \sum_{t=-1}^{\infty} B_t \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^t \quad (4.26)$$

donde

$$B_t = \frac{1}{2} \left( t + \frac{|m|}{2} + 1 \right) b_{t+1} - \left( t + q - \frac{\sigma}{2} \right) b_t + \frac{1}{2} \left( t - \frac{|m|}{2} - \sigma - 1 \right) b_{t-1} \quad (4.27)$$

Análogamente

$$\Xi'_i(\xi) = N_i(\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} \sum_{s=-1}^{\infty} D_s \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^s \quad (4.28)$$

con

$$D_s = \frac{1}{2} \left( s + \frac{|m|}{2} + 1 \right) d_{s+1} - s d_s + \frac{1}{2} \left( s - \frac{|m|}{2} - 1 \right) d_{s-1} \quad (4.29)$$

Las condiciones de frontera expresadas en las ecuaciones (4.17) y (4.18), son equivalentes a la continuidad de la derivada logarítmica de las soluciones interior y exterior en  $\xi = \xi_0$ ; tal condición puede ser escrita mediante el uso de las ecuaciones (4.19), (4.23), (4.26) y (4.29) en la forma

$$\sum_{t=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} [D_s b_t - B_s d_t] \left( \frac{\xi_0 - 1}{\xi_0 + 1} \right)^{s+t} = 0 \quad (4.30)$$

La solución numérica de esta ecuación, tomando un número finito de términos en las sumas, determina la posición  $\xi_0$  de la frontera esferoidal para la cual ha sido resuelto el problema de eigenvalores. Los eigenvalores de la energía  $p^2$  y la constante de separación  $K$  se obtienen de la diagonalización de la ecuación (4.16), y sus contrapartes para  $q^2$  y  $K$  de la ecuación (4.21). Las respectivas diagonalizaciones también proporcionan los eigenvectores  $c_\ell$  de la función en la coordenada hiperboloidal dada en la ecuación (4.14), y los coeficientes  $b_t$  de la expansión para la función exterior en la coordenada esferoidal dada en la ecuación (4.19). La función interior en la coordenada esferoidal de la ecuación (4.23) se construye a partir de las ecuaciones (4.24) y (4.25).

En la práctica, las sumas de las ecuaciones (4.14), (4.19) y (4.23) se toman con un número finito de términos que aseguren que las respectivas funciones son convergentes. La eigenfunción de la ecuación (4.14) está normalizada a la unidad. Las constantes de normalización  $N_e$  y  $N_i$  de las ecuaciones (4.19) y (4.23) son determinadas por la forma explícita de la condición de frontera definida en la ecuación (4.17)

$$N_i \sum_{s=0}^{\infty} d_s \left( \frac{\xi_0 - 1}{\xi_0 + 1} \right)^s = N_e e^{-q\xi_0} (\xi_0 + 1)^\sigma \sum_{t=0}^{\infty} b_t \left( \frac{\xi_0 - 1}{\xi_0 + 1} \right)^t \quad (4.31)$$

y la normalización a la unidad de la eigenfunción completa de la ecuación (4.7), que en el caso concreto  $m = 0$  toma la forma

$$\begin{aligned} 1 &= \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \Psi^*(\xi, \eta, \varphi) \Psi(\xi, \eta, \varphi) \left( \frac{R}{2} \right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \\ &= \left( \frac{R}{2} \right)^3 \left\{ N_i^2 \int_1^{\xi_0} d\xi (\xi^2 - \langle \eta^2 \rangle) \left[ \sum_{s=0}^{\infty} d_s \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^s \right]^2 + \right. \\ &\quad \left. N_e^2 \int_{\xi_0}^\infty d\xi (\xi^2 - \langle \eta^2 \rangle) e^{-2q\xi} (\xi + 1)^{2\sigma} \left[ \sum_{t=0}^{\infty} b_t \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^t \right]^2 \right\} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Aquí  $\langle \eta^2 \rangle$  es el valor de expectación de  $\eta^2$  para la función de la ecuación (4.14).

Nótese que los casos límite de la molécula libre  $U^0 = 0$  y de la pared impenetrable  $U^0 = \infty$  están implícitamente considerados en la formulación. En el primer

caso, las ecuaciones (4.13a) y (4.13b) muestran que  $p^2 = q^2$ , de tal manera que la solución exterior dada en la ecuación (4.19) permanece válida para el espacio entero. En el segundo caso, para  $U^0 = \infty$ , la ecuación (4.13b) muestra que también es  $q = \infty$  y por consiguiente, la función de onda exterior  $\Xi_e$  se anula, por lo cual la condición de frontera de la ecuación (4.17) requiere que la solución interior  $\Xi_i$  dada en la ecuación (4.23) se anule en la posición de la pared.

### 4.3 PROPIEDADES MOLECULARES DEL ESTADO BASE.

En esta sección se describe la evaluación de las curvas de energía para el ion molecular del hidrógeno  $H_2^+$  confinado dentro de esferoides con un eje mayor común  $\rho\xi_0$  y diferentes valores de la barrera de potencial especificada por el parámetro  $U^0$ . También se obtienen, para cada situación de confinamiento, los correspondientes valores de la presión promedio sobre la molécula en su estado electrónico base para la separación internuclear de equilibrio, los parámetros asociados de Dunham, la polarizabilidad y el momento cuadrupolar.

#### 4.3.1 Curvas de Energía Molecular.

El ion molecular del hidrógeno  $H_2^+$  tiene parámetros de carga  $Z_1 = Z_2 = 1$ . El parámetro de la barrera de potencial  $U^0$  puede tomar valores entre cero e infinito representando paredes cuya capacidad de confinamiento se incrementa sucesivamente. El valor de la coordenada esferoidal  $\xi_0$  que define la frontera entre el interior y el exterior de la caja se obtiene numéricamente en la forma en que fue descrito en la segunda sección, para valores fijos de  $U^0, \rho$  y  $m$ . Correspondientemente, en la solución del problema de eigenvalores se determinan un valor común de  $K$  y de los parámetros  $p^2$  y  $q^2$  consistentes con las ecuaciones (4.13a) y (4.13b). A su vez, la ecuación (4.12) define la energía molecular  $E(\rho, U^0, \xi_0, m)$  en la aproximación de Born-Oppenheimer como una función de la distancia internuclear, los parámetros de la caja confinante y del estado elegido  $m$ .

LeSar y Herschbach [81] investigaron el confinamiento en cajas de paredes impenetrables ( $U^0 = \infty$ ), construyendo las curvas de energía molecular  $E(\rho, U^0, \xi_0, m)$

para cajas con un eje mayor común  $\rho\xi_0$ . Por otra parte, Gorecki y Byers-Brown [82] consideraron cajas con paredes penetrables,  $U^0 = 0, 0.25, \infty$  y construyeron las curvas de energía  $E(\rho, U^0, \xi_0, m)$  para cajas con un volumen común  $V = (4\pi/3)(R/2)^3\xi_0(\xi_0^2 - 1)$ .

Nuestros resultados para la energía molecular como función de  $\rho$  y  $\xi_0$  como variables independientes, pueden ser inmediatamente adaptados a las formas usadas en las referencias [81] y/o [82] para propósitos de una comparación más directa. En la práctica, matrices de  $25 \times 25$  en la ecuación (4.16),  $40 \times 40$  en la ecuación (4.21) y 40 términos en la ecuación (4.23) condujeron a resultados numéricos convergentes y precisos. Para valores fijos de  $(U^0, m)$  y valores elegidos de  $(\rho, E)$ , la solución del problema de eigenvalores proporciona los valores numéricos de  $K$  y  $\xi_0$ , así como también los coeficientes de las expansiones de las eigenfunciones dadas en las ecuaciones (4.14), (4.19) y (4.23). Los puntos sobre las curvas de energía  $E(\rho, U^0, \xi_0, m)$  y  $E(\rho, U^0, V, m)$  se determinan imponiendo la condición de que  $\rho\xi_0$  o  $V$  permanezcan fijos. Para construir las curvas de energía de la molécula confinada, se evaluaron explícitamente cerca de treinta puntos, incluyendo la identificación de la separación internuclear de equilibrio  $\rho_e$  y la energía total  $E_e = E(\rho_e)$ .

### 4.3.2 Presión sobre la molécula en su estado electrónico base.

La presión promedio sobre la molécula confinada está dada por el negativo de la derivada de su energía con respecto a su volumen  $P = -dE/dV$ . Ya que la energía puede ser expresada como  $E(\rho, \rho\xi_0)$  o  $E(\rho, V)$ , las respectivas expresiones para evaluar la presión para la molécula en el estado base con  $m = 0$  y en la configuración de equilibrio son

$$P_{LH} = - \frac{6}{\pi[3(\rho_e\xi_0)^2 - \rho_e^2]} \left( \frac{\partial E}{\partial(\rho\xi_0)} \right)_{\rho=\rho_e} \quad (4.33)$$

$$P_{GB} = - \frac{6}{\pi\rho_e^3(3\xi_0^2 - 1)} \left( \frac{\partial E}{\partial\xi_0} \right)_{\rho=\rho_e} \quad (4.34)$$

Las derivadas parciales de la energía molecular con respecto al eje mayor  $\rho\xi_0$  o la coordenada esférica  $\xi_0$  en estas ecuaciones, fueron evaluadas numéricamente. Más aún, se debe tomar en consideración que LeSar y Herschbach evaluaron la presión haciendo la aproximación adicional de no tomar en cuenta el segundo término ( $\rho_e^2$ ) en el denominador de la ecuación (4.33).

### 4.3.3 Parámetros de Dunham para las Curvas de Energía Molecular.

La parametrización de Dunham para las curvas de energía molecular, corresponde a ajustar un polinomio de cuarto grado en torno a la configuración de equilibrio

$$E(\rho) = E_e + A_0 z^2 (1 + A_1 z + A_2 z^2) \quad (4.35)$$

donde

$$z = \frac{\rho - \rho_e}{\rho_e} \quad (4.36)$$

A su vez, los coeficientes del ajuste  $A_0$ ,  $A_1$  y  $A_2$ , permiten la determinación de parámetros espectroscópicos como la constante rotacional  $B_e$ , la frecuencia vibracional  $\omega_e$ , la constante de anarmonicidad  $\omega_e x_e$  y la frecuencia Raman  $\omega_R$  [81].

### 4.3.4 Polarizabilidad y Momento Cuadrupolar.

Las componentes longitudinal ( $\alpha_{\parallel}$ ) y transversal ( $\alpha_{\perp}$ ) del tensor de polarizabilidad del ion molecular del hidrógeno, en la aproximación de Kirkwood [81, 87], están dadas por

$$\alpha_{\parallel} = \alpha_{zz} = \frac{4}{a_0} [\langle z^2 \rangle]^2 \quad (4.37)$$



$$\alpha_{\perp} = \alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \frac{4}{a_0}[\langle x^2 \rangle]^2 \quad (4.38)$$

Correspondientemente, la polarizabilidad promedio ( $\alpha$ ) y la anisotropía ( $\kappa$ ) son, respectivamente

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \quad (4.39)$$

$$\kappa = \frac{1}{3\alpha}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \quad (4.40)$$

El momento cuadrupolar ( $Q$ ), tiene la forma

$$Q = e^2 \left[ \frac{R^2}{2} - (\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle) \right] \quad (4.41)$$

Es importante notar que para la evaluación de la polarizabilidad y del momento cuadrupolar, se requiere a su vez la evaluación de los valores de expectación de los cuadrados de las coordenadas cartesianas del electrón para la molécula en su estado electrónico base. Las formas respectivas que toman son

$$\langle z^2 \rangle = \left( \frac{R_e}{2} \right)^5 \left\{ J(2) [I(4) + E(4)] - J(4) [I(2) + E(2)] \right\} \quad (4.42)$$

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} \left( \frac{R_e}{2} \right)^5 & \left\{ I(4) + E(4) - I(2) - E(2) \right. \\ & + J(2) [I(0) + E(0) - I(4) - E(4)] \\ & \left. + J(4) [I(2) + E(2) - I(0) - E(0)] \right\} \end{aligned} \quad (4.43)$$

Definidos en términos de integrales en la coordenadas hiperboloidal y esferoidal y funciones de ellas [Ecs. (4.14), (4.15), (4.19) y (4.23)]

$$\begin{aligned}
 J(s) &= \int_{-1}^1 d\eta \eta^s H^2(\eta) \\
 I(s) &= \int_1^{\xi_0} d\xi \xi^s \Xi_i^2(\xi) \\
 E(s) &= \int_{\xi_0}^{\infty} d\xi \xi^s \Xi_e^2(\xi)
 \end{aligned}
 \tag{4.44}$$

las cuales fueron evaluadas numéricamente.

#### 4.4 RESULTADOS NUMERICOS Y DISCUSION.

En esta sección se reportan los resultados numéricos obtenidos para la energía, la presión, los parámetros de Dunham, la polarizabilidad y el momento cuadrupolar del ion molecular del hidrógeno confinado dentro de cajas esferoidales con paredes penetrables. Los resultados son presentados en las tablas 4.1-4.5 y en las figuras 4.4-4.6. La discusión de las propiedades moleculares se focaliza primero en la dependencia de tales propiedades de los parámetros de la caja  $U^0$  y  $\rho\xi_0$ , o equivalentemente de la presión; y en segundo lugar en la comparación de nuestros resultados con aquellos correspondientes de las referencias [81] y [82].

La Tabla 4.1 contiene valores numéricos ilustrativos para la construcción de las curvas de energía como función de la distancia internuclear para el ion molecular del hidrógeno en su estado electrónico base con  $m = 0$  para diferentes valores de la altura de la barrera  $U^0$  y una caja de tamaño fijo  $\rho\xi_0 = 5$ . Para esta caja de tamaño finito, el parámetro de la barrera de potencial se eligió con los valores  $U^0 = 0.25, 0.5, 2$  y  $\infty$ . Por completitud, el conjunto de valores que aparece en la parte superior de esta tabla corresponde a la molécula libre ( $U^0 = 0$ ), en donde además se muestra la precisión numérica ( $10^{-9}$ ) con que se hicieron coincidir las constantes de separación  $K$  obtenidas de las soluciones de las ecuaciones (4.9) [etiquetada como  $K_\eta$ ] y (4.10b) [etiquetada como  $K_\xi$ ]. Para otros valores de  $U^0$ , la distancia internuclear  $\rho$  fue variada en el rango  $0.6 - 3.0$  y la energía molecular  $E$  entre  $\sim -0.5$  y  $0.3$  hartrees. La coordenada esferoidal  $\xi_0$  que define la posición de la caja fue determinada de la ecuación (4.30) con

el procedimiento descrito en la segunda sección. En esta tabla se muestran también los correspondientes valores de la distancia internuclear de equilibrio y de la energía total de equilibrio ( $\rho_e, E_e$ ). Para la molécula libre en su estado base hemos calculado la distancia internuclear de equilibrio ( $R_e = \rho_e a_0 = 1.997a_0$ ) y la correspondiente energía electrónica con una precisión de  $10^{-12}$  en unidades hartree ( $\varepsilon_e = -1.102634617182$  hartrees ), considerando la energía electrónica para  $R = \rho a_0 = 2.0a_0$  tenemos  $\varepsilon = -1.10263421449$  hartrees. Estos valores pueden ser comparados con otros cálculos exactos ( $\varepsilon = -1.102634214$  hartrees ) [88] y recientes cálculos Hartree-Fock utilizando bases distribuidas  $1s$  - gaussianas ( $\varepsilon_e = -1.1026338$  hartrees ) [89] para la misma distancia internuclear.

La Figura 4.4 presenta una muestra de los cambios de las curvas de energía conforme cambian la barrera de potencial  $U^0$  y el eje mayor de la caja. En este punto, también fueron cambiados los valores de  $\rho$  y  $E$  para definir los puntos de la curva de energía para la molécula confinada en cajas con un valor común del eje mayor  $\rho\xi_0$  en el rango de 2 a  $\infty$ . En la Figura 4.4(a) se incluye la curva de energía de la molécula no confinada como punto de referencia. En la secuencia de figuras 4.4(b)-4.4(e), se muestran las curvas de energía conforme  $U^0$  se incrementa. Para cada valor de la barrera de potencial, se aprecia que las curvas están ordenadas de tal manera que se incrementa cada vez en una unidad el eje mayor  $\rho\xi_0$  de la caja confinante; así, la curva correspondiente a la caja más grande es la más baja en la figuras. En particular, conforme  $\rho\xi_0$  aumenta, los valores de  $R_e$  se incrementan y los de  $E_e$  se hacen más negativos y en la situación límite en que  $\rho\xi_0 \rightarrow \infty$ , las curvas y sus mínimos tienden a la curva y el mínimo de la molécula libre. Por otro lado, a medida que los valores de  $U^0$  se incrementan, la distinción entre las curvas de energía para las respectivas cajas se hace cada vez más notable. Ahora, para cada caja, al ir de la figura 4.4(b) a la 4.4(e), los valores de  $R_e$  decrecen y los de  $E_e$  se incrementan pudiendo incluso hacerse positivos, hecho que refleja el aumento del efecto confinante de la barrera conforme su altura crece.

El límite  $U^0 = \infty$ , corresponde al modelo de la caja de paredes impenetrables [78-82] y se presta a una comparación directa con los resultados de LeSar y Herschbach [81]. Desafortunadamente, los resultados reportados por Gorecki y Byers-Brown [82] no están dados numéricamente, de tal manera que no puede hacerse una comparación significativa. Los puntos de nuestras curvas en la figura 4.4(e) están sistemáticamente por debajo de los correspondientes en la referencia [81], incluyendo los valores más bajos de  $R_e$  y  $E_e$ . Esto se explica claramente reconociendo que su trabajo está basado en un cálculo variacional

con una función de onda tipo Coolidge, mientras que nuestro cálculo es exacto. Estas diferencias se reflejan también en algunas otras propiedades moleculares, como será comentado en los siguientes párrafos.

La Tabla 4.2 presenta los valores numéricos de  $\rho_e$  y  $E_e$  para los estados con  $m = 0, 1$  y  $2$ , para una caja  $\rho\xi_0 = 5$  y diferentes valores de  $U^0$ . Se nota inmediatamente que los datos para los estados excitados muestran la misma tendencia que los del estado base. También, si la barrera es bastante pequeña ( $U^0 \leq 0.5$ ) y la excitación angular es grande ( $m \geq 2$ ), los estados ya no permanecen ligados.

En la Tabla 4.3 se presentan los valores numéricos de la barrera de potencial  $U^0$ , parámetros geométricos de cada caja, como su coordenada esférica  $\xi_0$ , el eje mayor  $\rho\xi_0$ , distancia internuclear de equilibrio  $\rho_e$ , volumen  $V$ , energía de equilibrio  $E_e$  y la presión de la molécula evaluada a la LeSar y Herschbach mediante la ecuación (4.33) y a la Gorecki y Byers-Brown con la ecuación (4.34). Dado que la presión se evalúa como la derivada de la energía molecular con respecto a  $\rho\xi_0$  en la ecuación (4.33) y con respecto a  $\xi_0$  en la ecuación (4.34), ambas en la configuración de equilibrio  $\rho = \rho_e$ , se tiene que las tendencias exhibidas por la energía de equilibrio  $E_e$  cuando cambian los valores de la barrera de potencial  $U^0$  y el tamaño de la caja, se ven reflejadas en las tendencias que exhibe la presión. Para un valor fijo de  $U^0$ , la presión decrece conforme se incrementa el tamaño de la caja. Para cada caja con un valor fijo del eje mayor  $\rho\xi_0$ , la presión se incrementa a medida que crece la barrera de potencial.

Las diferencias entre los valores de la presión evaluada de acuerdo con las ecuaciones (4.33) y (4.34), son despreciables para cajas grandes y cualquier valor de  $U^0$ , sin embargo, estas diferencias se hacen significativas para las cajas más pequeñas a medida que aumentan los valores de  $U^0$ , aunque tales diferencias siempre permanecen por debajo del 10%. Los valores de la presión evaluada con la ecuación (4.34) y despreciando el segundo término en el denominador, tal como fue hecho en [81], son sistemáticamente más pequeñas que las que aquí se reportan, aunque aun exhiben el mismo comportamiento descrito en la frase anterior, sin embargo, las diferencias pueden ser mayores que el 10%. En la figura 4.5 se muestran las variaciones de la presión calculada con la ecuación (4.33) en función del volumen de la caja confinante, para diferentes barreras, ilustrando gráficamente las tendencias comentadas anteriormente. Para  $U^0 = \infty$  se representan los correspondientes valores reportados en [81] y [82] con diamantes y círculos, respectivamente, exhibiendo un excelente acuerdo de conjunto.

En la Tabla 4.4 se muestran los valores numéricos de los parámetros de Dunham para las curvas de energía de la molécula confinada por barreras de diferentes alturas  $U^0$ , en cajas de diferentes tamaños, calculados mediante la ecuación (4.35). También se muestran los correspondientes parámetros espectroscópicos. Para cada valor de  $U^0$ , los parámetros tienden a los respectivos valores de la molécula libre conforme se incrementa el tamaño de la caja. Vale la pena señalar que el valor experimental reportado para  $A_0 = 0.2055$  hartrees [90], se compara muy satisfactoriamente con nuestro valor de  $A_0 = 0.2053$  hartrees, en contraste con los valores reportados en [81] ( $A_0 = 0.2677$  hartrees a  $P = 0$ ) y en [82] ( $A_0 = 0.2209$  hartrees a  $P = 5$  kbar,  $U^0 = \infty$ ;  $A_0 = 0.2131$  hartrees a  $P = 2.5$  kbar,  $U^0 = 0$ ). Conforme  $U^0$  se incrementa y el tamaño de la caja decrece, los parámetros se hacen cada vez más diferentes de los de la molécula libre, reflejando el comportamiento de las respectivas curvas de energía, ya discutido en conexión con la figura 4.4. Para  $U^0 = \infty$ , la tabla incluye entre paréntesis los correspondientes valores reportados en [81], y las diferencias se pueden apreciar de manera inmediata. Estas diferencias no deben sorprendernos, ya que ellas fueron originadas por las diferencias entre las correspondientes curvas de energía, también discutidas específicamente con referencia a la figura 4.4(e).

En la Tabla 4.5 se dan los resultados numéricos para las componentes longitudinal, transversal y promedio de la polarizabilidad, así como la anisotropía y el momento cuadrupolar de la molécula confinada. Estas propiedades están ilustradas en las figuras 4.6(a)-4.6(e) como funciones de la presión sobre la molécula para diferentes alturas de la barrera  $U^0$ . Todos estos valores decrecen conforme la presión se incrementa, siendo más notable este decrecimiento para valores grandes de  $U^0$ .

Los valores reportados en [81] son incorporados en las figuras al ser marcados con diamantes para una comparación directa con el caso de paredes impenetrables. Las diferencias para la componente longitudinal de la polarizabilidad son bastante notables en la Figura 4.6(a), mientras que para la componente transversal estas diferencias solo se manifiestan ligeramente a bajas presiones, según se muestra en la Figura 4.6(b). Estas diferencias incorporadas en la polarizabilidad promedio, ilustrada en la Figura 4.6(c), son también apreciables. Las mismas diferencias cuando se combinan en la anisotropía, conducen a diferencias aun mayores, como se muestra en la Figura 4.6(d). El momento cuadrupolar exhibe pequeñas diferencias solamente para las presiones más bajas, como se muestra en la Figura 4.6(e). Todas estas diferencias pueden ser entendidas sobre la base del carácter variacional de las funciones de onda utilizadas en [81]. De hecho,

Gorecki y Byers-Brown [82], ya habían señalado algunas de las diferencias entre sus valores de  $\alpha_{\parallel}$  y  $\kappa$  comparados con los correspondientes de [81].

En conclusión, en este trabajo se han evaluado de manera exacta el estado electrónico base y las propiedades vibracionales del ion molecular del hidrógeno confinado en cajas esféricas con paredes penetrables. Nuestros resultados han sido comparados con los resultados variacionales de [81] para el caso de cajas impenetrables y también con los resultados de [82], obtenidos mediante el método de perturbación de la frontera, para alturas pequeñas de la barrera de potencial. Se han incluido resultados adicionales para otras alturas de la barrera, con el fin de ilustrar la flexibilidad extra del modelo que permite la interpolación entre los límites de la molécula libre y la completamente confinada.

A continuación se presentan las tablas de datos y las figuras. En todas las figuras los  $\blacklozenge$  representan datos obtenidos de la referencia [81], y los  $\bullet$  corresponden a la referencia [82].

**Tabla 4.1** Energía total  $E(e^2/a_0)$  del estado base del  $H_2^+$  para la molécula libre ( $U^0 = 0$ ). Se muestra el grado en el que coinciden numéricamente las constantes de separación de las ecuaciones (4.9) y (4.10b), se muestran también los correspondientes valores de la energía de equilibrio  $E_e$  y de la distancia internuclear de equilibrio  $\rho_e$ .

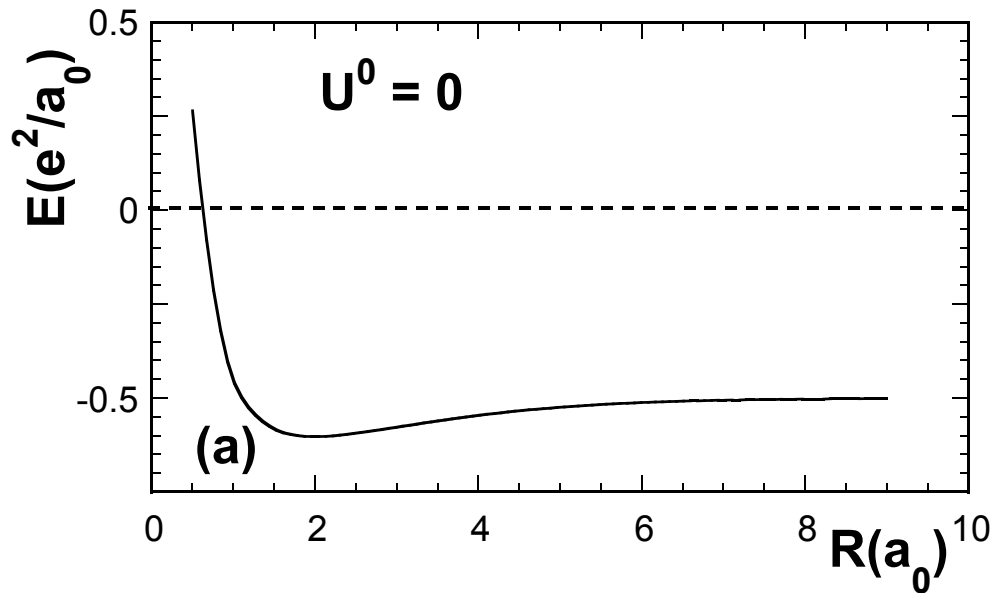
$\rho$	$E$	$K_\eta$	$K_\xi$
$U^0 = 0$ , $\rho_e = 1.997$ , $E_e = -0.602634617182$			
0.5	0.265012000	0.07299273453	0.07299273455
1.0	-0.451786313	0.24994624059	0.24994624050
1.5	-0.582323205	0.49885890359	0.49885890369
2.0	-0.602634214	0.81172958460	0.81172958454
2.5	-0.593823511	1.19023517700	1.19023517700
3.0	-0.577562864	1.64100243650	1.64100243651
4.0	-0.546084883	2.79958875946	2.79958875946
5.0	-0.524420295	4.37769375333	4.37769375335
6.0	-0.511969048	6.45360374292	6.45360374296
7.0	-0.505594004	9.06781315926	9.06781315927

**Tabla 4.1 (Continuación).** Energía total  $E(e^2/a_0)$  del estado base del  $H_2^+$  como función de la coordenada esférica  $\xi_0$  que define la posición de la caja confinante con un eje mayor  $\rho\xi_0 = 5$  y diferentes valores del parámetro de la barrera de potencial  $U^0$  y de la distancia internuclear  $\rho = R/a_0$ . Se muestran también los correspondientes valores de la energía de equilibrio  $E_e$  y de la distancia internuclear de equilibrio  $\rho_e$ .

$\rho$	$E$	$\xi_0$	$\rho$	$E$	$\xi_0$
$U^0 = 0.25$ , $\rho_e = 1.877$ , $E_e = -0.589308$			$U^0 = 0.5$ , $\rho_e = 1.812$ , $E_e = -0.579916$		
0.6	-0.003079	8.3333682	0.5	0.267652	10.0000390
0.9	-0.387210	5.5555738	0.8	-0.299846	6.2500204
1.2	-0.523921	4.1666811	1.1	-0.488642	4.5454678
1.5	-0.574516	3.3333418	1.4	-0.557806	3.5714379
1.8	-0.588831	2.7777876	1.7	-0.578656	2.9411873
1.9	-0.589270	2.6315859	1.8	-0.579903	2.7777845
2.0	-0.588275	2.5000076	1.9	-0.579254	2.6315849
2.3	-0.579306	2.1739198	2.2	-0.569259	2.2727333
2.6	-0.564823	1.9230825	2.5	-0.551494	2.0000064
2.9	-0.547359	1.7241435	2.8	-0.528997	1.7857209
$U^0 = 2.0$ , $\rho_e = 1.670$ , $E_e = -0.551691$			$U^0 = \infty$ , $\rho_e = 1.450$ , $E_e = -0.472430$		
0.7	-0.172308	7.1428757	0.5	0.292328	10.0000170
1.0	-0.434583	5.0000119	0.8	-0.260535	6.2500119
1.3	-0.525800	3.8461688	1.1	-0.429173	4.5454687
1.6	-0.550973	3.1250100	1.4	-0.471751	3.5714408
1.7	-0.551565	2.9411845	1.5	-0.471784	3.3333445
1.8	-0.549504	2.7777851	1.6	-0.466979	3.1250098
2.1	-0.531528	2.3809602	1.9	-0.430244	2.6315890
2.4	-0.500871	2.0833404	2.2	-0.366949	2.2727326
2.7	-0.460536	1.8518572	2.5	-0.279130	2.0000068
3.0	-0.411212	1.6666715	2.8	-0.163430	1.7857205

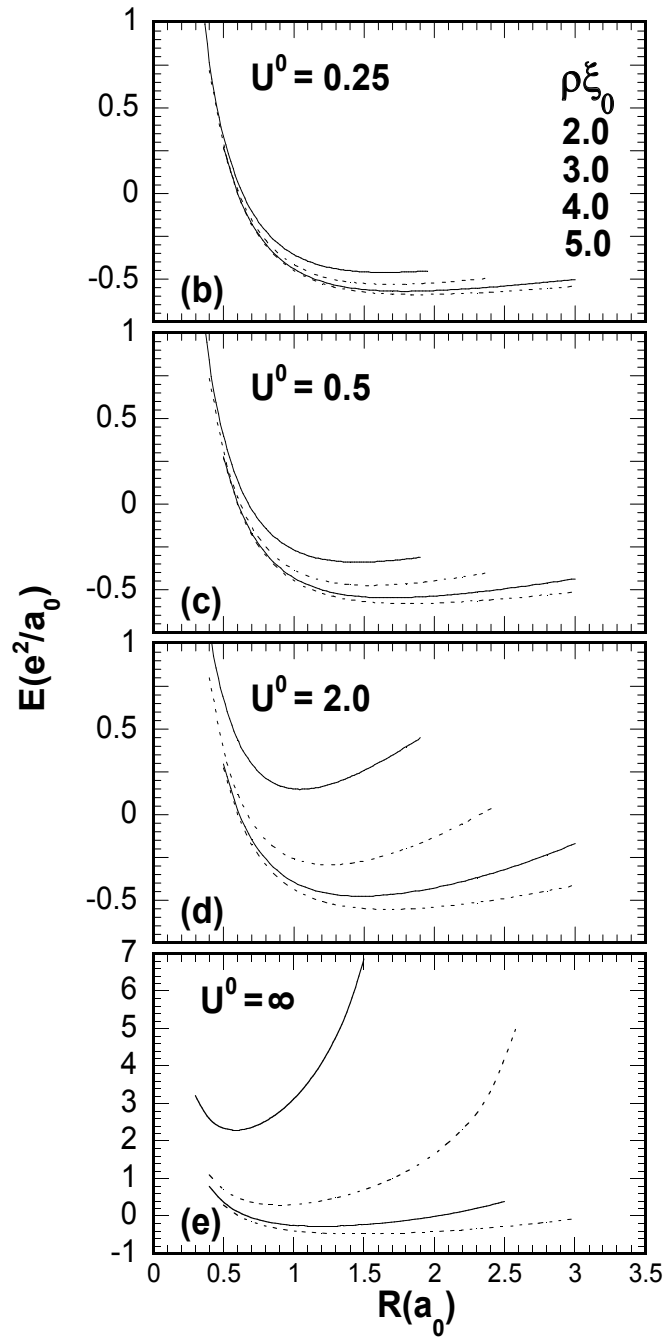
**Tabla 4.2** Valores numéricos de la energía de equilibrio  $E_e(e^2/a_0)$  y de la distancia internuclear de equilibrio  $\rho_e$ , para estados electrónicos con  $m = 0, 1$  y  $2$  del  $H_2^+$  confinado en cajas esféricas con eje mayor  $\rho\xi_0 = 5$  y diferentes valores de la altura de la barrera  $U^0$ .

$U^0$	$m$	$\rho_e$	$E_e$
0.25	0	1.877	-0.589308
	1	2.927	-0.286191
	2	—	—
0.5	0	1.812	-0.579916
	1	2.366	-0.208144
	2	—	—
2.0	0	1.670	-0.551691
	1	1.725	-0.036799
	2	1.443	0.182307
$\infty$	0	1.450	-0.472430
	1	1.256	0.266035
	2	0.926	0.755570



**Figura 4.4(a).** Curva de energía  $E(e^2/a_0)$  en función de la separación internuclear  $R(a_0)$  para el ion molecular del hidrógeno libre  $H_2^+$ , en su estado base.





**Figuras 4.4(b-e).** Curvas de energía  $E(e^2/a_0)$  en función de la separación internuclear  $R(a_0)$  para el ion molecular del hidrógeno  $H_2^+$ , confinado en cajas esféricas con eje mayor  $\rho\xi_0 = 2, 3, 4$  y  $5$  y barreras de potencial con alturas  $U^0 = 0.25, 0.5, 2$  y  $\infty$ .

**Tabla 4.3** Dependencia de la presión de los varios parámetros geométricos (eje mayor  $\rho\xi_0$ , volumen  $V$ ) que definen cajas de diferentes tamaños y para diferentes valores de la altura de la barrera  $U^0$ . Las presiones  $P_{LH}$  y  $P_{GB}$  están en kilobars y fueron evaluadas respectivamente de las ecuaciones (4.33) y (4.34), nótese que los números entre paréntesis corresponden a la potencia de 10 por la que hay que multiplicar el primer factor. También se muestran la posición de la pared ( $\xi_0$ ), la energía  $E_e(e^2/a_0)$  y la distancia internuclear  $\rho_e$  de equilibrio.

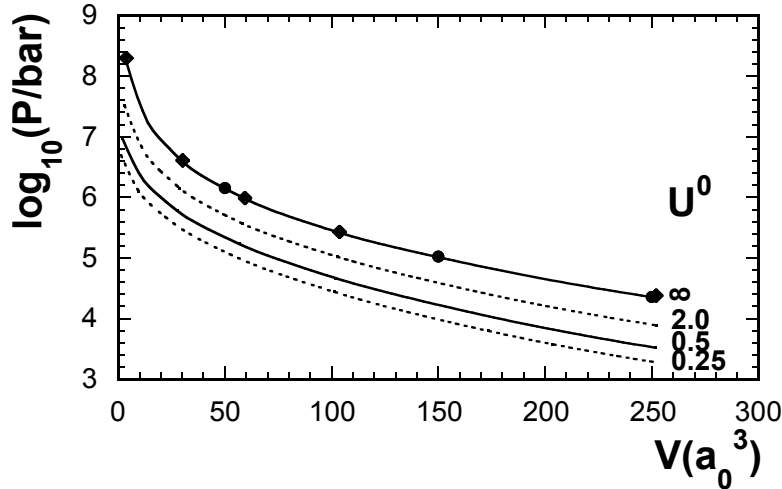
$U^0$	$\xi_0$	$\rho\xi_0$	$\rho_e$	$V$	$E_e$	$P_{LH}$	$P_{GB}$
0.25	1.215067	2	1.646	1.353	-0.459762	0.4972 (4)	0.4966 (4)
	1.774098	3	1.691	9.648	-0.529211	0.1270 (4)	0.1275 (4)
	2.238388	4	1.787	26.826	-0.569725	0.3534 (3)	0.3509 (3)
	2.663825	5	1.877	56.230	-0.589308	0.9945 (2)	0.9925 (2)
	3.094378	6	1.939	101.300	-0.597691	0.2749 (2)	0.2747 (2)
	3.547897	7	1.973	165.380	-0.600935	0.7335 (1)	0.7334 (1)
	4.024145	8	1.988	251.678	-0.602084	0.1891 (1)	0.1891 (1)
	$\infty$	$\infty$	1.997	$\infty$	-0.602634	0	0
0.5	1.371742	2	1.458	1.963	-0.338281	0.9624 (4)	0.9759 (4)
	1.943005	3	1.544	10.395	-0.474008	0.2300 (4)	0.2311 (4)
	2.375297	4	1.684	27.577	-0.546425	0.6069 (3)	0.6058 (3)
	2.759382	5	1.812	56.850	-0.579916	1.6804 (2)	1.6885 (2)
	3.151260	6	1.904	101.708	-0.594126	0.4673 (2)	0.4681 (2)
	3.578732	7	1.956	165.605	-0.599674	1.2647 (1)	1.2649 (1)
	4.038364	8	1.981	251.728	-0.601667	0.3305 (1)	0.3306 (1)
	$\infty$	$\infty$	1.997	$\infty$	-0.602634	0	0
2.0	1.908397	2	1.048	3.039	0.148000	0.3338 (5)	0.3323 (5)
	2.396166	3	1.252	11.678	-0.292063	0.6098 (4)	0.6304 (4)
	2.711864	4	1.475	28.960	-0.475421	1.4032 (3)	1.3863 (3)
	2.994012	5	1.670	58.156	-0.551691	3.7042 (2)	3.6991 (2)
	3.302146	6	1.817	102.721	-0.583187	1.0372 (2)	1.0397 (2)
	3.661088	7	1.912	166.198	-0.595672	2.8968 (1)	2.8954 (1)
	4.077472	8	1.962	252.041	-0.600301	0.7818 (1)	0.7823 (1)
	$\infty$	$\infty$	1.997	$\infty$	-0.602634	0	0
$\infty$	3.401361	2	0.588	3.831	2.291855	1.7335 (5)	1.8726 (5)
	3.325942	3	0.902	12.857	0.293301	2.0437 (4)	1.9812 (4)
	3.352892	4	1.193	30.534	-0.271120	3.8055 (3)	3.8919 (3)
	3.448276	5	1.450	59.950	-0.472430	9.3113 (2)	9.1670 (2)
	3.614458	6	1.660	104.444	-0.551622	2.5940 (2)	2.5936 (2)
	3.856749	7	1.815	167.522	-0.583451	7.5543 (1)	7.5850 (1)
	4.184100	8	1.912	252.776	-0.595851	2.1712 (1)	2.1728 (1)
	$\infty$	$\infty$	1.997	$\infty$	-0.602634	0	0

**Tabla 4.4** Valores numéricos de los parámetros de Dunham para el  $H_2^+$  confinado por barreras de diferentes alturas ( $U^0$ ), en cajas de diferentes tamaños ( $\rho\xi_0$ ). También se muestra la constante rotacional ( $B_e$ ), la frecuencia armónica ( $\omega_e$ ), la constante de anarmonicidad ( $\omega_e x_e$ ) y la frecuencia Raman ( $\omega_R$ ), todo en  $cm^{-1}$ . Para  $U^0 = \infty$ , los correspondientes valores de la referencia [81] se muestran entre paréntesis.  $A_0$  está dado en hartrees, mientras que  $A_1$  y  $A_2$  son adimensionales.

$U^0$	$\rho\xi_0$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$B_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_R$
0.25	2	0.3386	-1.4756	1.7154	44.2	3622.6	66.7	3489.3
	3	0.3384	-1.4618	1.6466	41.8	3525.2	64.3	3396.7
	4	0.3043	-1.4541	1.6909	37.5	3162.7	53.5	3055.7
	5	0.2650	-1.5089	1.8125	33.9	2809.6	52.6	2704.3
	6	0.2357	-1.5660	1.9475	31.8	2564.7	52.3	2458.1
	7	0.2190	-1.6656	2.0420	30.7	2430.4	65.7	2299.0
	8	0.2109	-1.7215	2.0920	30.3	2367.2	73.2	2220.8
	$\infty$	0.2053	-1.7363	2.1329	30.0	2324.3	73.5	2177.2
0.5	2	0.4438	-1.3915	1.5317	56.3	4681.6	75.0	4531.7
	3	0.4300	-1.2858	1.4584	50.2	4351.9	45.8	4260.4
	4	0.3657	-1.3311	1.5314	42.2	3680.3	43.2	3593.8
	5	0.3008	-1.3571	1.7474	36.4	3099.4	30.3	3038.9
	6	0.2551	-1.4660	1.8505	32.9	2716.9	41.3	2634.2
	7	0.2281	-1.6036	1.9862	31.2	2500.9	57.6	2385.8
	8	0.2148	-1.6918	2.0662	30.5	2396.3	69.1	2258.2
	$\infty$	0.2053	-1.7363	2.1329	30.0	2324.3	73.5	2177.2
2.0	2	0.8749	-1.0911	1.1261	108.8	9142.7	59.1	9024.5
	3	0.7015	-1.0262	1.1634	76.3	6855.7	17.5	6820.7
	4	0.5227	-1.1145	1.2912	55.0	5024.2	21.6	4981.0
	5	0.3918	-1.2018	1.4627	42.9	3841.0	23.1	3794.8
	6	0.3050	-1.3112	1.6633	36.2	3112.5	26.4	3059.8
	7	0.2531	-1.4608	1.8556	32.7	2694.9	39.8	2615.3
	8	0.2259	-1.6124	1.9974	31.1	2481.8	58.3	2365.1
	$\infty$	0.2053	-1.7363	2.1329	30.0	2324.3	73.5	2177.2
$\infty$	2	2.2321 (2.4941)	-1.2899 (-0.6111)	0.8477 (0.5661)	349.3 (330.8)	26162.6 (26915)	645.6 (-48)	24871.5 (27011)
	3	1.2611 (1.3973)	-0.6660 (-0.7542)	0.9624 (0.8511)	146.7 (136.27)	12745.7 (12929)	-89.8 (-28)	12925.3 (12985)

**Tabla 4.4 (Continuación).** Valores de los parámetros de Dunham para el  $H_2^+$  confinado por barreras de diferentes alturas ( $U^0$ ), en cajas de diferentes tamaños ( $\rho\xi_0$ ). También se muestra la constante rotacional ( $B_e$ ), la frecuencia armónica ( $\omega_e$ ), la constante de anarmonicidad ( $\omega_e x_e$ ) y la frecuencia Raman ( $\omega_R$ ), todo en  $cm^{-1}$ . Para  $U^0 = \infty$ , los correspondientes valores de la referencia [81] se muestran entre paréntesis.  $A_0$  está dado en hartrees, mientras que  $A_1$  y  $A_2$  son adimensionales.

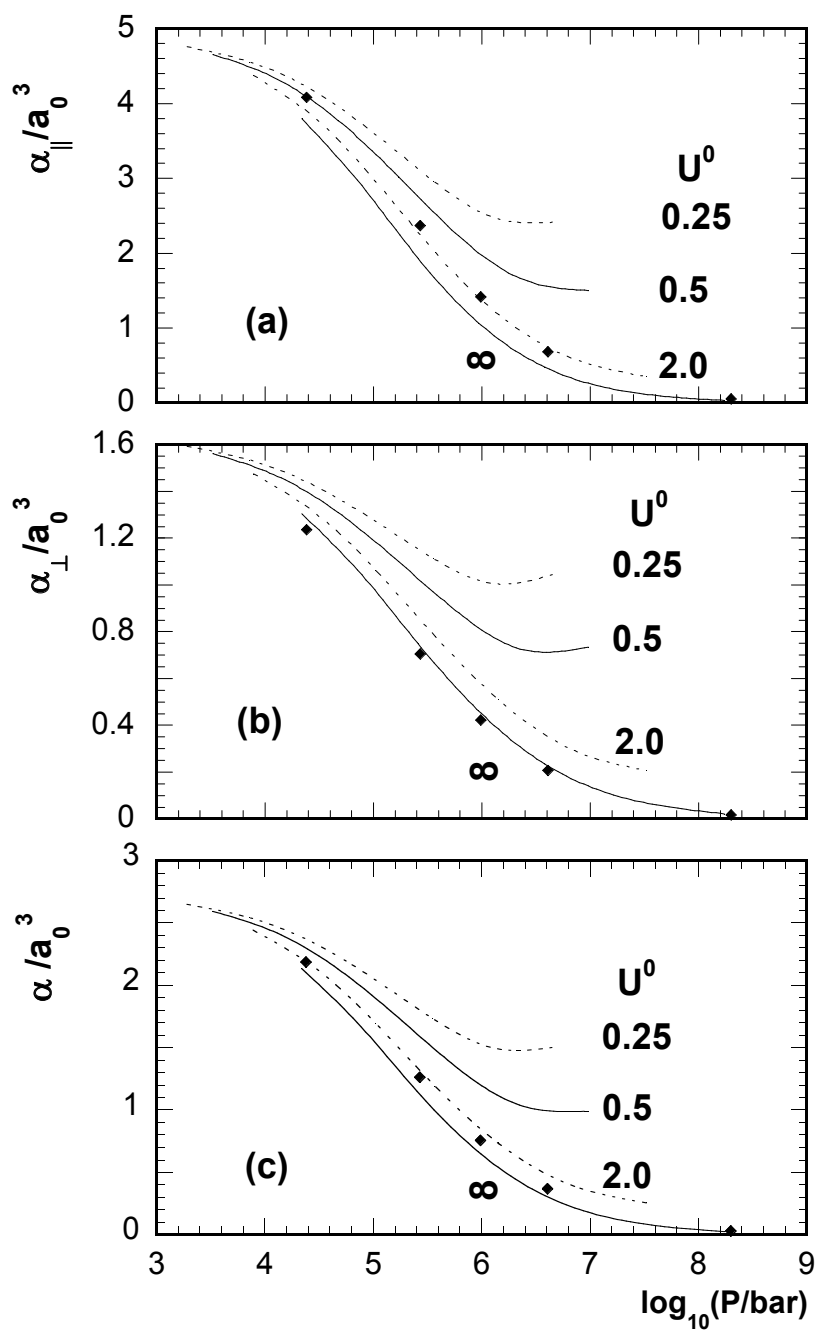
$U^0$	$\rho\xi_0$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$B_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_R$
$\infty$	4	0.8116	-0.9737	1.0975	84.1	7741.1	11.1	7718.9
		(0.8942)	(-0.8816)	(1.0825)	(76.68)	(7759)	(-12)	(7783)
		5	0.5581	-1.0078	1.2559	56.9	5278.7	1.2
		(0.6181)	(-0.9400)	(1.4842)	(51.87)	(5305)	(-28)	(5361)
	6	0.4035	-1.1562	1.4379	43.4	3919.9	15.2	3889.0
		(0.4663)	(-0.9556)	(0.5941)	(39.88)	(4041)	(33)	(3975)
	7	0.3085	-1.2911	1.6528	36.3	3134.4	23.4	3087.5
		(0.3657)	(-1.1879)	(1.2146)	(34.00)	(3304)	(28)	(3248)
	8	0.2537	-1.4523	1.8542	32.7	2698.4	38.4	2621.7
		(0.3234)	(-1.3230)	(0.8320)	(31.26)	(2979)	(63)	(2853)
$\infty$		0.2053	-1.7363	2.1329	30.0	2324.3	73.5	2177.2
		(0.2677)	(-1.5582)	(1.7152)	(29.08)	(2614)	(57)	(2500)



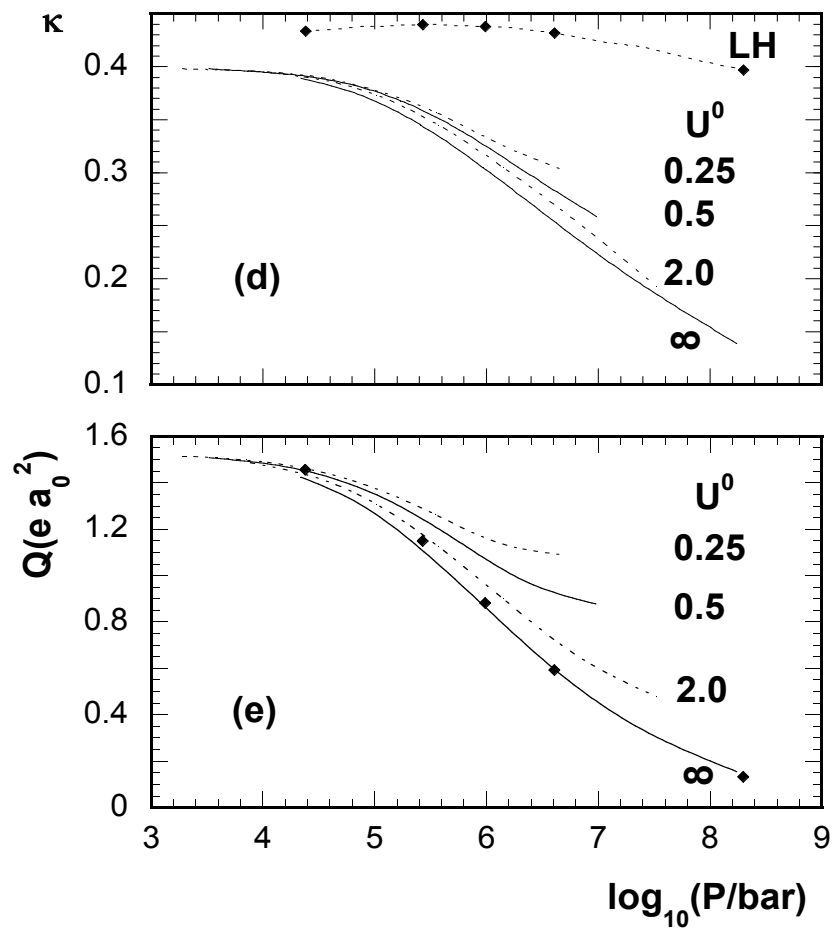
**Figura 4.5.** Gráfico semilogarítmico de la presión  $P(bar)$  en función del volumen  $V(a_0^3)$  para el ion molecular del hidrógeno  $H_2^+$  en la configuración de equilibrio y confinado por barreras con alturas  $U^0 = 0.25, 0.5, 2$  y  $\infty$ . Los  $\blacklozenge$  y  $\bullet$  representan los valores de las referencias [81] y [82], respectivamente.

**Tabla 4.5** Resultados numéricos que muestran la dependencia del tamaño de la caja, de las componentes longitudinal ( $\alpha_{\parallel}$ ), transversal ( $\alpha_{\perp}$ ) y promedio ( $\alpha$ ) de la polarizabilidad en unidades de  $a_0^3$ , así como también la anisotropía ( $\kappa$ ) y el momento cuadrupolar  $Q(ea_0^2)$  para diferentes alturas de la barrera  $U^0$ .

$U^0$	$\rho\xi_0$	$\alpha_{\parallel}$	$\alpha_{\perp}$	$\alpha$	$\kappa$	$Q$
0.25	2	2.418418	1.052418	1.507751	0.301995	1.089281
	3	2.484486	1.007125	1.499579	0.328395	1.142691
	4	2.970483	1.114707	1.733299	0.356887	1.262189
	5	3.608744	1.277681	2.054702	0.378167	1.376766
	6	4.177618	1.428918	2.345151	0.390693	1.456121
	7	4.555409	1.534368	2.541382	0.396246	1.497568
	8	4.759136	1.594213	2.649187	0.398226	1.515660
	$\infty$	4.918180	1.644148	2.735492	0.398957	1.526473
0.5	2	1.502110	0.734111	0.990110	0.258557	0.878008
	3	1.659874	0.725896	1.037222	0.300154	0.973097
	4	2.238637	0.882554	1.334581	0.338704	1.138344
	5	3.022670	1.101003	1.741559	0.367806	1.298175
	6	3.780079	1.310938	2.133985	0.385685	1.413364
	7	4.334735	1.467586	2.423302	0.394386	1.478412
	8	4.655276	1.561641	2.592853	0.397713	1.508321
	$\infty$	4.918180	1.644148	2.735492	0.398957	1.526473
2.0	2	0.355717	0.206845	0.256469	0.193489	0.478368
	3	0.625727	0.308210	0.414049	0.255620	0.665280
	4	1.186845	0.511776	0.736799	0.305406	0.899616
	5	2.012793	0.780471	1.191245	0.344827	1.125937
	6	2.963412	1.065302	1.698006	0.372615	1.307319
	7	3.805784	1.309073	2.141310	0.388658	1.425077
	8	4.376708	1.476003	2.442905	0.395800	1.485904
	$\infty$	4.918180	1.644148	2.735492	0.398957	1.526473
$\infty$	2	0.031998	0.021564	0.025042	0.138887	0.155097
	3	0.158429	0.090445	0.113107	0.200353	0.358686
	4	0.476698	0.234747	0.315397	0.255711	0.607710
	5	1.070265	0.461576	0.664472	0.305350	0.873335
	6	1.934183	0.749521	1.144408	0.345058	1.115555
	7	2.923839	1.049882	1.674534	0.373031	1.304807
	8	3.794213	1.303753	2.133907	0.389030	1.425489
	$\infty$	4.918180	1.644148	2.735492	0.398957	1.526473



**Figuras 4.6(a-c).** Dependencia de la presión de las componentes longitudinal ( $\alpha_{\parallel}$ ), transversal ( $\alpha_{\perp}$ ) y promedio ( $\alpha$ ) de la polarizabilidad para el ion molecular del hidrógeno  $H_2^+$  confinado por barreras de alturas  $U^0 = 0.25, 0.5, 2$  y  $\infty$ . Los  $\blacklozenge$  representan los valores de la referencia [81].



**Figuras 4.6(d-e).** En estas gráficas se muestra como dependen de la presión la anisotropía ( $\kappa$ ) y el momento cuadrupolar ( $Q$ ) para el ion molecular del hidrógeno  $H_2^+$  confinado por barreras de alturas  $U^0 = 0.25, 0.5, 2$  y  $\infty$ . Los  $\blacklozenge$  representan los valores de la referencia [81].

# CAPITULO 5

## *CONCLUSIONES.*

Este breve capítulo tiene por objetivo señalar, de manera explícita, algunos de los resultados que constituyen los puntos más importantes que se obtuvieron en los capítulos precedentes.

En el capítulo 2 se realizó un estudio del potencial de Hulthén para estados de momento angular igual o diferentes de cero. En primer lugar se incluyó nuestra versión de la eigensolución exacta para los estados  $s$ , mostrando que, mediante cambios de variable adecuados, la ecuación de Schrödinger puede ser reducida a la ecuación hipergeométrica, cuyas soluciones polinómicas son bien conocidas. Al implementar el método variacional en su forma simple (matriz de  $1 \times 1$ ) y lineal, se mostró que la base de eigenfunciones hidrogenoides elegida es apropiada para resolver este problema, puesto que para todos los valores del parámetro de apantallamiento, condujo a resultados numéricos confiables para las energías, que al ser comparados con los resultados obtenidos por otros autores, tienen una precisión mayor o comparable. Es importante señalar que con la formulación variacional empleada, se obtienen todas las eigenenergías en el mismo proceso de diagonalización y la precisión y convergencia de los resultados puede checar y mejorarse simplemente aumentando la dimensión de la matriz utilizada. Adicionalmente al estudio específico del potencial de Hulthén, fue señalado que el método variacional en sus formas simple y lineal tal como están formulados en las secciones respectivas, pueden aplicarse sistemáticamente al estudio de otros potenciales y de hecho se proporcionaron las formas explícitas de los elementos de matriz para los potenciales de Yukawa y exponencial en la misma base de eigenfunciones hidrogenoides.

El capítulo 3 estuvo dedicado a investigar la estructura vibracional-rotacional de un potencial supersingular más el potencial coulombiano. Se mostró que este problema puede ser resuelto satisfactoriamente mediante la aplicación del método variacional en su forma simple y lineal, empleando como funciones de prueba una base de eigenfunciones hidrogenoides moduladas por un factor de tipo exponencialmente decreciente, que asegura el comportamiento correcto de las funciones de prueba en la vecindad del origen y en general, fue establecido



que si el potencial supersingular es de la forma  $A/r^n$ , un factor de modulación del tipo  $\exp(-\alpha/r^s)$  con  $2s + 2 = n$  y  $\alpha = \sqrt{A}/s$  asegurará tal comportamiento correcto. Naturalmente que el hecho de introducir este factor de tipo exponencialmente decreciente, conduce a que la base de eigenfunciones utilizada asuma un carácter no-ortogonal y para resolver el problema de eigenvalores asociado, fue necesario utilizar el procedimiento de diagonalización de una matriz real simétrica de traslape  $S$  por una matriz ortogonal  $P$ . Mediante la utilización de este procedimiento se obtuvieron resultados numéricos satisfactorios desde el punto de vista de la precisión obtenida y también desde el punto de vista de la tendencia esperada, pues es natural esperar que para valores pequeños del término supersingular, los estados obtenidos estén muy cerca de los estados asociados al potencial coulombiano puro, tal como fue señalado en su momento.

En el capítulo 4 se utilizó la aproximación de Born-Oppenheimer para construir la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el ion molecular del hidrógeno confinado en cajas esféricas prolatas de paredes penetrables. Fue mostrado que el potencial de confinamiento elegido, que actúa solo en el exterior de la caja esférica, permite la separación de la ecuación de Schrödinger, con soluciones comunes en las coordenadas azimutal e hiperboloidal y diferentes soluciones esféricas en el interior y el exterior de la caja. Se señaló la flexibilidad que tiene el modelo para incluir como casos límite las situaciones de la molécula libre y de la pared impenetrable, estudiadas anteriormente por otros autores. A partir de la construcción de las curvas de energía potencial, fueron estudiadas algunas propiedades moleculares del estado base como la presión, la polarizabilidad y el momento cuadrupolar. Respecto a los valores numéricos obtenidos para las propiedades moleculares estudiadas, sólo agregaremos que la precisión con la que éstos fueron obtenidos fue muy alta, como lo muestra la precisión de  $10^{-12}$  con que fue evaluada la energía electrónica de la molécula libre en su estado base. Al comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los correspondientes resultados variacionales de la referencia [81], para el caso de cajas impenetrables y también con los resultados de la referencia [82], obtenidos mediante el método de perturbación de la frontera, para alturas pequeñas de la barrera de potencial, se observa que, aunque en algunos casos hay un buen acuerdo de conjunto, como en el caso de la presión ilustrada en la figura 4.5, en otros, las diferencias se hacen bastante notables, como por ejemplo, en el caso de las componentes de la polarizabilidad, la anisotropía y el momento cuadrupolar, ilustradas respectivamente en las figuras 4.6(a-e), diferencias que se entienden sobre la base del método utilizado por estos autores.

Resulta importante -e interesante- señalar, el hecho de que la barrera de potencial confinante, dada por el último término de la ecuación (4.1), y que actúa sólo en el exterior del esferoide, es una función analítica que representa el campo de acción promedio que experimenta el ion molecular del hidrógeno, por efecto de los átomos o moléculas vecinas en el interior de, por ejemplo, un sólido. Sin embargo, existen maneras más realistas de tomar en consideración este efecto de las partículas vecinas sobre la molécula de interés, tal es el caso de moléculas de hidrógeno confinadas en cavidades de tipo  $H_{60}$ . Naturalmente, este tipo de problemas no admiten soluciones analíticas y para estudiarlos habrá que hacer uso de métodos numéricos precisos, como es el caso de las referencias [91-93], en donde se utiliza la teoría de los funcionales de densidad.

# BIBLIOGRAFIA

- [1] P. M. Morse, *Phys.Rev* **34**, 57 (1929).
- [2] H. Yukawa, *Proc. Phys. Math. Soc. Jpn.* **17**, 48 (1935).
- [3] L. Hulthén, *Ark. Mat. Astron. Fys* **28A**, 1 (1942).
- [4] Y.P. Varshni, *Modern Physics Letters A* **19(37)** , 2757 (2004).
- [5] J.J. Peña, M.A. Romero-Romo, J. Morales, J.L. López-Bonilla, *Int. J. Quantum Chem* **105**, 731 (2005).
- [6] Chun-Sheng Jia, Yun Li, Yu Sun, Jian-Yi Liu, Liang-Tian Sun, *Physics Letters A* **A 311**, 115 (2003).
- [7] J. Sadeghi, *Int. J. Theor. Phys.* **46(3)**, 492 (2007).
- [8] S.H. Patil, K.D. Sen, *Int. J. Quantum Chem* **107**, 1864 (2007).
- [9] R. Rydberg, *Z. Physik* **73**, 376 (1931).
- [10] O. Klein, *Z. Physik* **76**, 226 (1932).
- [11] A.L.G. Rees, *Proc. Roy. Soc. London* **A59**, 998 (1947).
- [12] J.L. Dunham, *Phys. Rev* **41**, 721 (1932).
- [13] R .N. Zare, E. O. Larsson and R .A. Berg, *J. Mol. Spectry.* **15**, 117 (1965).
- [14] O. Bayrak, I. Boztosun, *Journal of Molecular Structure* **802**, 17 (2007).
- [15] B. Champion, R.L. Hall, N. Saad, *International Journal of Modern Physics A* **23(9)**, 1405 (2008).

- [16] M.R. Setare, E. Karimi, *Int. J. Theor. Phys.* **46(5)**, 1381 (2007).
- [17] D.E. Alvarez-Castillo, M. Kirchbach, *Revista Mexicana de Física.* **E53(2)**, 143 (2007).
- [18] V.C. Aguilera-Navarro, E. Ley-Koo, S. Mateos-Cortés, *Revista Mexicana de Física.* **43(4)**, 413 (1998).
- [19] V.C. Aguilera-Navarro, E. Ley-Koo, S. Mateos-Cortés, *Int. J. Theor. Phys.* **40(10)**, 1809 (2001).
- [20] A. Michels, J. de Boer, A. Bijl, *Physica* **4(10)**, 981 (1937).
- [21] E. Ley-Koo, S. Mateos-Cortés and G. Villa-Torres, *Int. J. Quantum Chem* **56**, 175 (1995).
- [22] E. Ley-Koo, S. Mateos-Cortés and G. Villa-Torres, *Int. J. Quantum Chem* **58**, 23 (1996).
- [23] C. S. Lai, and W. C. Lin *Phys. Lett.* **78A**, 335 (1980).
- [24] R. Dutt, and U. Mukherji *Phys. Lett.* **90A**, 395 (1982).
- [25] S. H. Patil *J. Phys* **A17**, 575 (1984).
- [26] V. S. Popov, and V. M. Weinberg *Phys. Lett.* **107A**, 371 (1985).
- [27] B. Roy, and R. Roychoudury *J. Phys.* **A20**, 3051 (1987).
- [28] P. Matthys, and H. DeMeyer *Phys. Rev.* **A38**, 1168 (1988).
- [29] I. N. Sneddon *Special Functions of Mathematical Physics and Chemistry*, (Edinburgh: Oliver and Boyd, Ltd., 2nd edition 1961) Cap.2
- [30] E. Merzbacher *Quantum Mechanics*, (Wiley and Sons, New York, 1961) Caps. 8 y 10

- [31] E. T. Whittaker, and G. N. Watson *A Course of Modern Analysis*, (Cambridge: University Press 4th edition reprinted, 1952), pag.265
- [32] S. Wolfram, *Mathematica, A System for Doing Mathematic by Computer* (Addison-Wesley, Redwood City, California 1988).
- [33] R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **40**, 1934 (1964).
- [34] J. R. Klauder, *Phys. Lett.* **B47**, 523 (1973).
- [35] H. Ezawa, J. R. Klauder, and L. A. Shepp, *J. Math. Phys.* **26**, 783 (1975).
- [36] L. C. Detwiler and J. R. Klauder, *Phys. Rev.* **D11**, 1436 (1975).
- [37] E. M. Harrell II, *Ann. Phys.* **105**, 379 (1977).
- [38] J. R. Klauder, *Science* **199**, 735 (1978).
- [39] G. Mie, *Ann. Physik* **11**, 657 (1903).
- [40] J. E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc.* **A106**, 463 (1924).
- [41] M. Znojil, *Phys. Lett.* **A101**, 66 (1984).
- [42] M. Znojil, *Phys. Lett.* **A158**, 436 (1991).
- [43] F. M. Fernández, *Phys. Lett.* **A160**, 511 (1991).
- [44] M. Znojil, *Phys. Lett.* **A164**, 138 (1992).
- [45] R. Guardiola and J. Ros, *J. Phys.* **A25**, 1351 (1992).
- [46] W. Solano-Torres, G .A. Estévez, F. M. Fernández and G. C. Groenenboom, *J. Phys.* **A25**, 3427 (1992).
- [47] V. C. Aguilera-Navarro and N. Ullah, *Int. J. Theor. Phys.* **33**, 1673 (1994).

- [48] V. C. Aguilera-Navarro, A .L. Coelho and N. Ullah, *Phys. Rev.* **A49**, 1477 (1994).
- [49] V. C. Aguilera-Navarro and E. Ley-Koo, *Int. J. Theor. Phys.* **36**, 157 (1997).
- [50] P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950).
- [51] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, NY 1965) Cap.9
- [52] R. J. Hemley *Ann. Rev. Phys Chem* **51**, 763 (2000).
- [53] D. M. Ceperley and B. Adler *Science* **231**, 555 (1986).
- [54] D. M. Ceperley and B. Adler *Phys. Rev* **36**, 2092 (1987).
- [55] T. J. Lenosky, I. D. Kress, L. A. Collins and I. Kwon *Phys. Rev. B* **55**, 11907 (1997).
- [56] S. Chakravarty, J. H. Rose, D. Wood and N. W. Ashcroft *Phys. Rev B* **24**, 1624 (1981).
- [57] N. W. Ashcroft *Phys. Rev B* **41**, 10963 (1990).
- [58] M. I. Katsnelson, G. V. Sinko, N. A. Smirnov, A. V. Trefilov and K. Yu. Khromov *Phys. Rev B* **61**, 14420 (2000).
- [59] P. O. Froman, S. Yngve and N. Froman *J. Math Phys* **28**, 1813 (1987).
- [60] W. Jaskolski *Physics Reports* **271**, 1 (1996).
- [61] R. F. W. Bader and M. A. Austen *J. Chem Phys* **107**, 4271 (1997).
- [62] Y. P. Varshni *J. Phys B At.Mol.Opt.Phys* **30**, L589 (1997); **31**, 2849 (1998).
- [63] J. Garza, R. Vargas and A. Vela *Phys. Rev E* **58**, 3949 (1998).

- [64] J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, P. A. Lakshmi and S. T. Manson *J. Phys B At.Mol.Opt.Phys* **32**, L239 (1999).
- [65] J. P. Connerade, P. Kengkan, P. A. Lakshmi and R. Semaoune *J. Phys B At.Mol.Opt.Phys* **33**, L847 (2000).
- [66] J. P. Connerade, V. K. Dolmatov and P. A. Lakshmi *J. Phys B At.Mol.Opt. Phys* **33**, L251 (2000).
- [67] T. Y. Shi, H. X. Qiao and B. W. Li *J. Phys B At.Mol.Opt.Phys* **33**, L349 (2000).
- [68] A. Corella-Madueno, R. A. Rosas, J. L. Marin and R. Riera *Int. J. Quantum Chem* **77**, 509 (2000).
- [69] R. Dutt, A. Mukherjee and Y. P. Varshni *Phys. Lett A* **280**, 318 (2001).
- [70] N. H. March and M. P. Tosi *Nuovo Cimento D* **18**, 106 (1996).
- [71] S. A. Cruz, J. Soullard and E. G. Gamaly *Phys. Rev A* **60**, 2207 (1999).
- [72] K. D. Sen, J. Garza, R. Vargas and A. Vela *Chem. Phys. Lett* **325**, 29 (2000).
- [73] P. B. Sabin and J. R. Sabin *Int. J. Quantum Chem* **82**, 277 (2001).
- [74] J. P. Connerade and R. Semaoune *J. Phys B At.Mol.Opt.Phys* **33**, 3467 (2000).
- [75] D. S. Krahmer, W. P. Schleich and V. P. Yakovlev *J. Phys A Math Gen* **31**, 4493 (1998).
- [76] J. D. Serna-Salazar and J. Mahecha-Gomez *Phys Chem Chem Phys* **2**, 4061 (2000).
- [77] J. Planelles, C. Zicovich-Wilson, W. Jaskolsky and A. Corma *Int. J. Quantum Chem* **60**, 971 (1996).

- [78] T. L. Cottrell *Trans Faraday Soc* **47**, 337 (1951).
- [79] K. K. Singh *Physica* **30**, 211 (1964).
- [80] E. Ley-Koo and S. A. Cruz *J. Chem. Phys* **74**, 4603 (1981).
- [81] R. LeSar and D. R. Herschbach *J. Phys. Chem* **85**, 2798 (1981); **87**, 5202 (1983).
- [82] J. Gorecki and W. Byers-Brown *J. Chem. Phys* **89**, 2138 (1988).
- [83] H. M. James *J. Chem. Phys* **3**, 9 (1935).
- [84] H. M. James and A. S. Coolidge *J. Chem. Phys* **1**, 825 (1933).
- [85] G. Jaffé *Z. Physik* **87**, 535 (1934).
- [86] G. Hunter and H. O. Pritchard *J. Chem. Phys* **46**, 2146 (1967).
- [87] J. G. Kirkwood *Phys. Z* **33**, 57 (1932).
- [88] J. D. Power *Trans. Roy. Soc* **274**, 664 (1973).
- [89] D. Moncrieff and S. Wilson *Mol. Phys* **80**, 523 (1994).
- [90] A. A. Radzig and B. M. Smirnov *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions* (Springer: Berlin, 1985)
- [91] J. Soullard, R. Santamaría and S. A. Cruz *Chem. Phys. Lett* **391**, 187 (2004).
- [92] R. Santamaría and J. Soullard *Chem. Phys. Lett* **414**, 483 (2005).
- [93] J. Soullard, R. Santamaría and J. Jellinek *J. Chem. Phys* **128**, 064316 (2008).



## Vibrational-rotational analysis of the Hulthén potential using hydrogenic eigenfunction bases\*

V.C. Aguilera-Navarro,<sup>1,2</sup> E. Ley-Koo,<sup>1,3</sup> and S. Mateos-Cortés<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física Teórica-UNESP

Rua Pamplona 145, 01405-900 São Paulo, SP, Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Física-CCE, Universidade Estadual de Londrina,

Caixa Postal 6001, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

<sup>3</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México

Apartado postal 20-364, 01000 México, D.F., Mexico

Recibido el 4 de diciembre de 1997; aceptado el 20 de abril de 1998

Hulthén's potential admits analytical solutions for its energy eigenvalues and eigenfunctions corresponding to zero orbital angular momentum states, but its non zero angular momentum states are not equally known. This work presents a vibrational-rotational analysis of Hulthén's potential using hydrogenic eigenfunction bases, which may be of interest and useful to students of quantum mechanics at different stages.

*Keywords:* Quantum mechanics; Hulthén's potential; variational solutions

El potencial de Hulthén admite soluciones analíticas para sus eigenvalores de la energía y eigenfunciones correspondientes a estados con momento angular orbital cero, pero sus estados con momento angular diferente de cero no son igualmente conocidos. Este trabajo presenta un análisis vibracional-rotacional del potencial de Hulthén usando bases de eigenfunciones hidrogénicas, el cual puede ser de interés y utilidad para estudiantes de mecánica cuántica en diferentes etapas.

*Descriptores:* Mecánica cuántica; potencial de Hulthén; soluciones variacionales

PACS: 03.65

### 1. Introduction

Lamek Hulthén introduced the potential

$$V^H(r) = -V_0 \frac{e^{-\lambda r}}{1 - e^{-\lambda r}} \quad (1)$$

in an article with the title "On the Eigensolution of the Schrödinger Equation of the Deuteron" published in the *Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik* in 1942 [1]. The short distance behavior of the potential is like that of the Yukawa potential,

$$V^Y(r) = -V_0 \frac{e^{-\lambda r}}{\lambda r}, \quad (2)$$

and asymptotically it becomes the exponential potential,

$$V^E(r) = -V_0 e^{-\lambda r} \quad (3)$$

While the Schrödinger equation does not admit analytical solutions for both potentials  $V^Y$  and  $V^E$ , Hulthén showed in Ref. 1 that  $V^H$  has analytical expressions for the energy eigenvalues and eigenfunctions of its zero angular momentum states. In fact, he used these eigensolutions of the  $V^H$  potential to construct perturbative solutions of the Yukawa potential in the case of the deuteron.

On the other hand, the Schrödinger equation does not admit analytical solutions for the non-zero angular momentum states of the Hulthén potential either. Correspondingly, the study of such states has been the subject of research and the testing ground of different theoretical approaches in the last few decades. References 2-7, limited to the eighties, illustrate the methods and results of different approximation schemes and also contain references to previous works.

This work is a didactic study of both zero and non-zero angular momentum states of Hulthén's potential, which may be of interest and useful to students of quantum mechanics at different stages. For completeness sake, our own version of the exact eigensolution for  $s$  states is included in Sect. 2. Variational solutions for any angular momentum  $l$  states are formulated using hydrogenic eigenfunctions, and numerical results are presented in Sect. 3. The formulation and numerical evaluation are carried out in two successive stages. Section 3.1 is limited to the states with no radial excitation and allows the optimization of the nuclear charge variational parameter in the hydrogenic trial functions for each value of  $l$ . In Sect. 3.2 the linear variational method is implemented in its matrix form using the complete hydrogenic eigenfunction bases, obtaining at once the states with successive radial excitations for each  $l$ . Section 4 includes a discussion of the results and methods.

**2. Exact eigensolution of the Hulthén potential for  $\ell = 0$  states**

The Schrödinger equation for the relative motion of two particles interacting via the Hulthén potential is written as

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - V_0 \frac{e^{-\lambda r}}{1 - e^{-\lambda r}} \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (4)$$

in terms of the reduced mass  $\mu$ . Because of the central nature of the potential the problem admits the separable solutions in terms of the spherical harmonics

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (5)$$

which are eigenfunctions of the energy and angular momentum. The radial function must satisfy the equation

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) - V_0 \frac{e^{-\lambda r}}{1 - e^{-\lambda r}} \right] R(r) = ER(r). \quad (6)$$

The remainder of this section is restricted to  $s$  states with  $l = 0$  for which we make the standard change

$$R(r) = \frac{f(r)}{r} \quad (7)$$

obtaining the radial equation,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - V_0 \frac{e^{-\lambda r}}{1 - e^{-\lambda r}} \right] f(r) = Ef(r). \quad (8)$$

The square integrability condition is translated into the boundary conditions on the radial function

$$f(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0 \quad \text{and} \quad f(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0. \quad (9)$$

The asymptotic behavior may be ensured through an exponentially decreasing factor

$$f(r) = e^{-\alpha r} g(r), \quad (10)$$

in which case Eq. (8) becomes

$$\frac{d^2 g}{dr^2} - 2\alpha \frac{dg}{dr} + \frac{2\mu V_0}{\hbar^2} \frac{e^{-\lambda r}}{1 - e^{-\lambda r}} g = 0 \quad (11)$$

with

$$\alpha = \sqrt{-2\mu E/\hbar^2} \quad (12)$$

and the reminder that the energy  $E$  is negative for bound states.

Hulthén found that Eq.(11) is integrable under the change of variable

$$x = 1 - e^{-\lambda r} \quad (13)$$

which maps  $0 \leq r < \infty$  into  $0 \leq x < 1$ . Here we take additionally

$$g(x) = xh(x) \quad (14)$$

in order to ensure the correct behavior of Eq. (9) for  $r \rightarrow 0$ . Then it is straightforward to establish that Eq. (11) takes the form

$$x(1-x) \frac{d^2 h}{dx^2} + \left[ 2 - \left( 3 + \frac{2\alpha}{\lambda} \right) x \right] \frac{dh}{dx} - \left[ 1 + \frac{2\alpha}{\lambda} - \frac{2\mu V_0}{\hbar^2 \lambda^2} \right] h = 0. \quad (15)$$

The reader can identify that Eq. (15) corresponds to the canonical form of the differential equation

$$x(1-x) \frac{d^2 y}{dx^2} + [c - (a+b+1)x] \frac{dy}{dx} - aby = 0. \quad (16)$$

for the hypergeometric function [8],

$$y = {}_2F_1(a, b; c; x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(a)_s (b)_s}{(c)_s s!} x^s, \quad (17)$$

where  $(a)_s = a(a+1) \cdots (a-1+s)$  and  $(a)_0 = 1$  are the Pochhammer symbols. Also, the parameters in Eq. (15) are immediately identified as

$$\begin{aligned} a &= 1 + \frac{\alpha}{\lambda} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)^2 + \frac{2\mu V_0}{\hbar^2 \lambda^2}}, \\ b &= 1 + \frac{\alpha}{\lambda} + \sqrt{\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)^2 + \frac{2\mu V_0}{\hbar^2 \lambda^2}}, \\ c &= 2. \end{aligned} \quad (18)$$

For arbitrary values of these parameters, the hypergeometric series of Eq. (17) is divergent for  $x \rightarrow 1$  corresponding to  $r \rightarrow \infty$ , because each of its asymptotic terms has the limit value

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \frac{(a)_s (b)_s}{(c)_s s!} \rightarrow 1. \quad (19)$$

The only way to avoid such a divergent behavior for the solution of Eq. (15), in the form of Eq. (17) with the parameters of Eq. (18), is to reduce the series with an infinite number of terms to a polynomial of degree  $n_r = 0, 1, 2, \dots$ . This can be accomplished by restricting the values of the parameter  $a$  to the values  $-n_r$ :

$$-n_r = 1 + \frac{\alpha}{\lambda} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)^2 + \frac{2\mu V_0}{\hbar^2 \lambda^2}}, \quad (20)$$

ensuring that the coefficients  $(-n_r)_s$  with  $s > n_r$ , vanish. According to Eq. (12), this is equivalent to the restriction of the energy to its eigenvalues

$$E_n = -\frac{\hbar^2 \lambda^2}{2\mu} \frac{1}{4} \left[ \frac{2\mu V_0}{\hbar^2 \lambda^2 (n_r + 1)} - (n_r + 1) \right]^2, \quad (21)$$

where  $n = n_r + 1 = 1, 2, 3, \dots$  plays the role of the total quantum number.

The corresponding radial eigenfunction takes the explicit form

$$R(r) = N \frac{1 - e^{-\lambda r}}{r} \exp \left[ -\frac{\lambda}{2} \left( \frac{2\mu V_0}{\hbar^2 \lambda^2 n} - n \right) r \right] {}_2F_1 \left[ -(n-1), \frac{2\mu V_0}{\hbar^2 \lambda^2 n} + 1; 2; 1 - e^{-\lambda r} \right] \quad (22)$$

which involves power series in the exponential function.

For a given pair of particles interacting via a Hulthén potential, Eqs. (21) and (22) show that the number of bound  $s$  states is the integer part of  $\sqrt{2\mu V_0}/\hbar\lambda$ .

It is also instructive to view the Hulthén potential as a type of screened Coulomb potential, in which  $\lambda$  is the screening parameter. Eqs. (1) and (2) show that if the strength parameter is chosen as  $V_0 = Ze^2\lambda$  then in the limit  $\lambda \rightarrow 0$ , both the Hulthén and Yukawa potentials reduce to the Coulomb potential,

$$V^c(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (23)$$

It can be easily verified that in such a limit, Eq. (21) is reduced in turn to the Bohr formula for the atomic hydrogen energies

$$E_n^c = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2 n^2}, \quad (24)$$

which are infinite in number, and the eigenfunctions in Eq. (27) also become hydrogenic [9]

$$R^C(r) = N e^{-\frac{Ze^2 \mu r}{\hbar^2 n}} {}_1F_1 \left( -(n-1); 2; \frac{2Ze^2 \mu r}{\hbar^2 n} \right), \quad (25)$$

recalling that the confluent hypergeometric function  ${}_1F_1(a; c; x)$  is the limit of the hypergeometric function [8]:

$$\lim_{b \rightarrow \infty} {}_2F_1 \left( a, b; c; \frac{x}{b} \right) = {}_1F_1(a; c; x). \quad (26)$$

### 3. Variational solutions of the Hulthén Potential for any $\ell$ states

In this section we consider the solution of Eq. (6) for states with any angular momentum  $l$ . Since no analytical solutions are known in this case, we propose a variational analysis. The connection between the Hulthén potential and the Coulomb potential and their eigenfunctions, established in the previous Section, suggests that the atomic hydrogen eigenfunctions may be appropriate as a basis to construct variational solutions of Eq. (6). Here we consider the equivalent of Eq. (6) for a Coulomb potent with a nuclear charge parameter  $\beta$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \frac{\beta}{r} \right\} R^C(r) = E^C R^C(r) \quad (27)$$

From here on we assume  $\hbar = \mu = e = 1$  and  $V_0 = Z\lambda$  in order to conform with the notation of [2–7]. The eigensolutions of Eq. (27) correspond to the well-known atomic hydrogen Bohr energies

$$E_n^C = -\beta^2/2n^2 \quad (28)$$

and eigenfunctions

$$R_{n,r,l}^C(r) = N_{n,r,l} r^l e^{-\beta r/n} {}_1F_1 \left( -n_r; 2l+2; \frac{2\beta r}{n} \right) \quad (29)$$

where  $n = n_r + l + 1$  [9]. The reader may recognize that Eqs. (28) and (29) reduce to Eqs. (24) and (25) for the case of  $l = 0$  states.

The variational analysis of Eq. (6) to be carried out next is based on trial functions constructed with the basis of Eq. (29), and taking  $\beta$  as a variational parameter.

In Sect. 3.1 the analysis is restricted to the states without any radial excitation, for which it is sufficient to start with the trial functions of the type of Eq. (29) with  $n_r = 0$ . The analysis of Sect. 3.2 includes radial excitations and requires trial functions constructed as linear combinations of the complete basis of Eq. (29) with  $n_r = 0, 1, 2, \dots$

#### 3.1. Variational Calculation for States without Radial Excitation

We choose the normalized hydrogenic trial functions

$$R^T(r) = \left[ \left( \frac{2\beta}{n} \right)^{2l+3} \frac{1}{(2l+2)!} \right]^{1/2} r^l e^{-\beta r/n} \quad (30)$$

for the variational calculation of the energy eigenvalues of the states of the Hulthén potential without radial excitation for which  $n_r = 0$  and  $n = l + 1$ . The calculation involves the evaluation of the expectation value of the energy using Eq. (6), and its minimization with respect to the variational parameter  $\beta$ . Both steps are carried out as described next.

The evaluation of the expectation value of the kinetic energy term in Eq. (6) for the trial function of Eq. (30), is the same as the corresponding evaluation in Eq. (27). In the latter we use the virial theorem for the Coulomb potential [9] to conclude that the expectation value of the kinetic energy is the negative of the expectation value of the total energy of Eq. (28). The evaluation of the expectation value of the Hulthén potential is straightforward making use of its geometric series representation:

TABLE I. Successive entries correspond to states  $nl$  without radial excitation for which  $l = n - 1$ , screening parameter  $\lambda$ , scaled variational parameter  $\beta/n$ , minimized energy  $E_{\min}$ , and exact energy  $E_{\text{exact}}$ , from Eq. (21) for  $s$  states and from [2] for other states.

$nl$	$\lambda$	$\beta/n$	$E_{\min}$	$E_{\text{exact}}$
1s	0.025	0.999921874999206	-0.487578124	-0.487578125
	0.050	0.999687499949197	-0.475312483	-0.475312500
	0.100	0.998749996759909	-0.451249740	-0.451250000
	0.150	0.997187463302950	-0.427811189	-0.427812500
	0.200	0.994999795404474	-0.404995874	-0.405000000
	0.300	0.988747717623176	-0.361229363	-0.361250000
2p	0.025	0.499478764284810	-0.112760438	
	0.050	0.497910184684437	-0.101042017	-0.101043
	0.100	0.491560051950861	-0.079172425	-0.079179
	0.150	0.480683850935646	-0.059405503	
	0.200	0.464744947741120	-0.041769513	-0.041886
	0.300	0.412514662309447	-0.013136737	-0.013790
3d	0.025	0.33168477909624	-0.043602856	-0.043603
	0.050	0.326639664406316	-0.032750023	-0.032753
	0.100	0.304639712141441	-0.014428372	-0.014484
	0.150	0.256131972358986	-0.001013290	-0.001391
4f	0.025	0.246186909018531	-0.019690293	-0.019691
	0.050	0.233865882537618	-0.010047935	-0.010062
	0.075	0.208808334469317	-0.002467821	-0.002556

$$\begin{aligned}
 \langle R^T | V_H | R^T \rangle &= -Z\lambda \left( \frac{2\beta}{n} \right)^{2l+3} \frac{1}{(2l+2)!} \int_0^\infty dr r^{-2l+2} e^{-\beta r} \sum_{s=0}^\infty e^{-\lambda(s+1)r} \\
 &= -Z\lambda \left( \frac{2\beta}{n} \right)^{2l+3} \frac{1}{\lambda^{2l+3}} \sum_{s=0}^\infty \frac{1}{\left( s+1 + \frac{2\beta}{n\lambda} \right)^{2l+3}} = -Z\lambda \left( \frac{2\beta}{n\lambda} \right)^{2l+3} \zeta \left( 2l+3, \frac{2\beta}{n\lambda} + 1 \right), \quad (31)
 \end{aligned}$$

where  $\zeta(N, a)$  is the generalized Riemann zeta function [10]. The first step is completed by writing the expectation value of the total energy,

$$E(\beta) = \frac{\beta^2}{2n^2} - Z\lambda \left( \frac{2\beta}{n\lambda} \right)^{2l+3} \zeta \left( 2l+3, \frac{2\beta}{n\lambda} + 1 \right), \quad (32)$$

The second step consists in obtaining the derivative of this energy with respect to the variational parameter and finding its zeros,

$$\frac{dE}{d\beta} = 0. \quad (33)$$

The implementation of this step was carried out in a personal computer using the Mathematica program [11].

Illustrative numerical results are presented in Table I, where the successive columns correspond to the spectroscopic designation of the states without radial excitation, for

which  $l = n - 1$ , to the chosen values of the screening parameter  $\lambda$  of the Hulthén potential, to the scaled variational parameter  $\beta/n$  evaluated via Eqs. (32) and (33), to the respective minimized energies  $E_{\min}$  from Eq. (32), and to the exact energies from Eq. (21) for  $s$  states and from [2] for the other states. The reader may notice that the variational parameter  $\beta$  takes values close to  $Z = 1$ , with systematically increasing departures from such a value as the screening parameter increases and as we move to states with increasing rotational excitation. Correspondingly, the variational energies of the Hulthén potential, starting from the values of the hydrogen atomic energies Eq. (28) for  $\lambda = 0$ , show similar departures from these values as  $\lambda$  and  $l$  take on larger values; such a trend can be understood on the basis of Eq. (32). The exact energies are included as points of reference for numerical comparison. The overall conclusion is that the variational energies are very close to the exact energies with systematically increasing departures for larger values of  $\lambda$  and  $l$ .

### 3.2. Linear variational method for states with any radial excitation

In this section we formulate and implement the variational solution of the Schrödinger equation for states with any radial excitation of the Hulthén potential, Eq. (6), using the basis of hydrogenic functions, Eq. (29). We consider a trial function in the form of the linear superposition:

$$R_{vl}^H(r) = \sum_{n_r=0}^N a_{vn_r} R_{n_r,l}^C(r), \quad (34)$$

in which the nuclear charge parameter  $\beta$  in the hydrogenic functions is given the optimized values obtained in the previous section for chosen values of  $\lambda$  and  $l$ .

The substitution of the trial function, Eq. (34), in the Schrödinger Eq. (6), and the subsequent and successive scalar multiplication by each one of the hydrogenic eigenfunctions  $R_{n_r,l}^C(r)$ , leads to the set of linear homogeneous equations

for the expansion coefficients  $a_{vn_r}$ :

$$\sum_{n_r=0}^N a_{vn_r} \langle n_r, \ell | (H^H - E) | n_r, \ell \rangle = 0, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots, N. \quad (35)$$

The solution of these equations requires the vanishing of the determinant of the matrix  $(\mathbf{H}^H - E\mathbf{I})$ , which determines the variational energy eigenvalues  $E_v$  and the optimized eigenvectors  $a_{vn_r}$ . By writing the Hulthén Hamiltonian in terms of the Coulomb Hamiltonian, Eq. (27), the secular equation becomes

$$\det \left[ (E_n^C - E) \delta_{n_r', n_r} + \langle n_r', \ell | (V^H - V^C) | n_r, \ell \rangle \right] = 0 \quad (36)$$

The matrix elements of the Coulomb and Hulthén potential are constructed using the explicit forms of the hydrogenic functions of Eq. (29):

$$\langle n_r', \ell | \frac{1}{r} | n_r, \ell \rangle = N_{n_r', \ell} N_{n_r, \ell} \sum_{s=0}^{n_r'} \sum_{t=0}^{n_r} \frac{(-n_r')_s (-n_r)_t}{(2\ell + 2)_s s! (2\ell + 2)_t t!} \frac{(2\beta/n')^s (2\beta/n)^t (2\ell + 1 + s + t)!}{(2\beta/n' + 2\beta/n)^{2\ell + 2 + s + t}} \quad (37)$$

$$\langle n_r', \ell | \sum_{p=0}^{\infty} e^{-\lambda(p+1)r} | n_r, \ell \rangle = N_{n_r', \ell} N_{n_r, \ell} \sum_{s=0}^{n_r'} \sum_{t=0}^{n_r} \frac{(-n_r')_s (-n_r)_t}{(2\ell + 2)_s s! (2\ell + 2)_t t!} \left( \frac{2\beta}{n'} \right)^s \left( \frac{2\beta}{n} \right)^t \frac{(2\ell + 2 + s + t)!}{\lambda^{2\ell + 3 + s + t}} \zeta \left[ 2\ell + 3 + s + t, \frac{\beta}{\lambda} \left( \frac{1}{n'} + \frac{1}{n} \right) + 1 \right] \quad (38)$$

The numerical construction and diagonalization of the matrices was implemented in a personal computer with the Mathematica Program [11].

Table II contains the numerical results for the linear variational energies of the eigenstates of the Hulthén potential with successively increasing radial and rotational excitations. The entries in the two first columns, corresponding to the screening parameter and the states without radial excitations, coincide with their counterparts in Table I; the entries in the following columns correspond to the states with  $n_r = 1, 2, 3$ . The energies reported in each row were obtained from the diagonalization of  $20 \times 20$  matrices constructed using Eqs. (37) and (38), and the corresponding values of the variational parameter  $\beta$  from Table I. Again, the exact energies from Eq. (21) for  $s$  states and from [2] for states with rotational excitation are included in parenthesis for numerical comparison. For the states without radial excitation the improvement of the linear variational energies of Table II relative to the simple variational energies of Table I is very small for the lower values of  $\lambda$  and  $\ell$ , but it becomes quantitatively significant for the higher values of  $\lambda$  and  $\ell$  as in the specific cases of  $E(3d)$  for  $\lambda = 0.150$ , and  $E(4f)$  for  $\lambda = 0.050$  and  $0.075$ . For the states with radial excitation the linear variational energies show convergence towards the exact energies with a decreasing number of digits as the values of  $\lambda$ ,  $n_r$  and  $\ell$  get larger. This trend of the convergence and accuracy of the lin-

ear variational energies follows the expected behavior; more accurate numerical results can be obtained by enlarging the size of the matrices, which we could not do in our personal computer due to its limitations in precision and memory capacity. In any case the reported values are good enough for our didactic purposes, and comparable with those of [2-7]. Also in our diagonalization procedure we obtain the energies of states with higher radial excitations, and the  $a_{vn_r}$  expansion coefficients of Eq. (34) for the linear variational eigenfunctions.

## 4. Discussion

The study of the Hulthén potential presented in this paper covers topics of interest for students of quantum mechanics. Section 2 illustrates an example of an exact analytical solution of the Schrödinger equation yielding the energy eigenvalues Eq. (21) and eigenfunctions Eq. (22) of Hulthén's potential  $\ell = 0$  states, including their limiting atomic hydrogenic forms Eqs. (24) and Eq. (25) when the screening parameter becomes vanishingly small. Section 3.1 presents the simple variational calculation of the energies of the states with any angular momentum and no radial excitations using the corresponding atomic hydrogenic functions, Eq. (30), as trial

TABLE II. Successive entries correspond to screening parameter  $\lambda$ , linear variational energies  $E(nl)$  of states with and without radial and rotational excitations. For comparison exact energies from Eq.(21) for  $s$  states and from [2] for other states are included in parenthesis.

$\lambda$	$E(1s)$	$E(2s)$	$E(3s)$	$E(4s)$
0.025	-0.4875781245 (-0.4875781250)	-0.1128124890 (-0.11281250)	-0.043758616 (-0.043758681)	-0.01999981 (-0.02000)
0.050	-0.47531249 (-0.47531250)	-0.1012498299 (-0.101250)	-0.033367177 (-0.033368056)	-0.01124820682 (-0.011250)
0.100	-0.4512498668 (-0.4512500)	-0.0799975629 (-0.0800000)	-0.016797794 (-0.016805556)	-0.001246256 (-0.001250)
0.150	-0.4278118279 (-0.4278125)	-0.061239729 (-0.06112500)	-0.0058544125 (-0.005868056)	
0.200	-0.40499788 (-0.4050000)	-0.04497502 (-0.0450000)	-0.0005490027 (-0.0005556)	
0.300	-0.3612394377 (-0.3612500)	-0.0199444 (-0.0200000)		
$\lambda$	$E(2p)$	$E(3p)$	$E(4p)$	
0.025	-0.1127604501	-0.04370687 (-0.043707)	-0.0199455 (-0.019949)	
0.050	-0.1010422 (-0.101043)	-0.03316428 (-0.033165)	-0.01105728 (-0.011058)	
0.100	-0.07917547 (-0.079179)	-0.01605176 (-0.016054)	-0.00075387 (-0.000754)	
0.150	-0.059421418	-0.004462177 (-0.004466)		
0.200	-0.0418222 (-0.041886)			
0.300	-0.0134634 (-0.013790)			
$\lambda$	$E(3d)$	$E(4d)$		
0.025	-0.04360294 (-0.043603)	-0.01984620 (-0.019846)		
0.050	-0.0327515 (-0.032753)	-0.010666642 (-0.010667)		
0.100	-0.01445634 (-0.014484)			
0.150	-0.00124455 (-0.001391)			
$\lambda$	$E(4f)$			
0.025	-0.01969075 (-0.019691)			
0.050	-0.01005618 (-0.010062)			
0.075	-0.00252351 (-0.002556)			

functions. The numerical values of the variational energies are quite accurate, comparing favorably with the exact energies for the lower values of  $\lambda$  and  $\ell$ , and showing increasing deviations as these parameters become larger. In Sect. 3.2 the linear variational method is formulated for states with both radial and rotational excitations, using the matrix formulation with the complete atomic hydrogenic eigenfunction basis, Eq. (29). For each value of  $\ell$ , the energy eigenvalues of the states with successively increasing radial excitations are obtained simultaneously in the same numerical diagonalization process. The energies of the states with no radial excitation show an improvement when going from their values of Table I to those of Table II, the improvement being more appreciable for higher values of  $\lambda$  and  $\ell$ . The linear variational energies of the states with both radial and rotational excitations show reasonable convergence and accuracy when compared with their values reported in the research literature [2–7]. Students of quantum mechanics may complement their study of topics on problems with analytical solutions, simple variational calculations and linear variational calculations by working the details of Sects. 2, 3.1 and 3.2. While

the first two topics are covered and illustrated in standard courses, the last one is usually treated only formally. The availability of computers makes the latter workable and instructive for students.

Apart from the specific study of the Hulthén potential of Sect. 3, it may be pointed out that the simple variational method and the linear variational method as formulated in Sects. 3.1 and 3.2 can be systematically applied to other potentials. For instance, the Yukawa and exponential potentials, Eqs. (2) and (3), can be investigated using the same atomic hydrogenic eigenfunctions basis, Eqs. (30) and (29); in both cases the evaluation of the matrix elements is straightforward, involving factorials instead of generalized Riemann zeta functions in the counterparts of Eqs. (32) and (38). Of course, other basis of functions may be used for these and other potentials trying to improve the convergence and accuracy of the results in each specific situation. Also, the reader may become aware of the approximate perturbative methods of [1–7], and be interested in comparing them among themselves and with the variational methods.

- 
- \*. Work done under the Brazil CNPq-Mexico Conacyt scientific exchange program.
1. L. Hulthén, *Ark. Mat. Astron. Fys.* **28A** (1942) 1.
  2. C.S. Lai, and W.C. Lin *Phys. Lett.* **78A** (1980) 335.
  3. R. Dutt, and U. Mukherji *Phys. Lett.* **90A** (1982) 395.
  4. S.H. Patil *J. Phys.* **A17** (1984) 575.
  5. V.S. Popov, and V.M. Weinberg *Phys. Lett.* **107A** (1985) 371.
  6. B. Roy, and R. Roychoudury *J. Phys.* **A20** (1987) 3051.
  7. P. Matthys, and H. DeMeyer *Phys. Rev.* **A38** (1988) 1168.
  8. I.N. Sneddon *Special Functions of Mathematical Physics and Chemistry*, 2nd edition (Edinburgh: Oliver and Boyd, Ltd., 1961), Chap. II.
  9. E. Merzbacher *Quantum Mechanics*, (Wiley and Sons, New York, 1961) Chaps. 8 and 10.
  10. E. T. Whittaker, and G. N. Watson *A Course of Modern Analysis* Cambridge: University Press 4th edition reprinted (1952) p 265.
  11. S. Wolfram *Mathematica. A System for Doing Mathematic by Computer*, (Addison-Wesley Publishing, Co., Redwood City, California, (1988).

## Vibrational–Rotational Structure of Supersingular Plus Coulomb Potential $A/r^4 - Z/r^*$

V. C. Aguilera-Navarro,<sup>1,3</sup> E. Ley-Koo,<sup>1,2</sup> and S. Mateos-Cortés<sup>2</sup>

---

The vibrational–rotational states of the supersingular plus Coulomb potential  $A/r^4 - Z/r$  are variationally constructed using a nonorthogonal basis of atomic hydrogenic eigenfunctions modulated by an exponential factor  $\exp(-\alpha/r)$ , ensuring the correct behavior in the vicinity of the supersingularity. The construction is carried out in two successive stages. The first stage is restricted to trial functions without radial nodes, leading to a variational optimization of the parameters of the basis for each value of the angular momentum. The second stage uses the complete basis to construct linear trial functions and to formulate the variational problem in terms of secular equations, yielding the successive vibrational and rotational states. Numerical results for the corresponding energy levels are presented for different combinations of the intensity parameters of the potential.

---

### 1. INTRODUCTION

Zare in his early work to explain the vibrational structure of the visible spectrum of molecular iodine associated with the transitions  $B^3 \Pi_{0+u} \rightarrow X^1 \Sigma_{0+g}$  (Zare, 1964), and Zare *et al.* (1965), in their corresponding investigation of five band systems of molecular nitrogen, used the Rydberg–Klein–Reese method to construct the potential functions from the spectroscopic data (Klein, 1932; Reese, 1947; Rydberg, 1931). They extended the potential curves beyond the central range covered by such data, through a smooth joining with repulsive and attractive segments of the form

$$V_{\text{rep}} = \frac{a}{r^{12}} + b \quad (1)$$

\* Work done under the Brazil CNPq–México CoNaCyT scientific exchange program.

<sup>1</sup> Instituto de Física Teórica, UNESP, Rua Pamplona 145, 01405-900, São Paulo, Brazil.

<sup>2</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México Apartado Postal 20-364, 01000 México, D. F., México.

<sup>3</sup> To whom correspondence should be addressed at Departamento de Química e Física, UNICENTRO, Caixa Postal 730, 85015-430, Guarapuava, PR, Brazil.



$$V_{\text{att}} = \frac{a'}{r^{b'}} \quad (2)$$

These extrapolated portions of the potential are important for the subsequent numerical integration of the Schrödinger equation. Here, we want to call the reader's attention to the supersingular nature of the small separation portion of Eq. (1); potentials of the form  $1/r^\alpha$  are classified as supersingular for  $\alpha > 2.5$  (Detwiler and Klauder, 1975; Ezawa *et al.*, 1975; Harrel, 1977; Klauder, 1973, 1978).

Of course, the supersingular behavior of the potential functions describing molecular interactions was recognized very early on, as illustrated by the general  $m - n$  Mie potential (Mie, 1903),

$$V_M(r) = \varepsilon \left[ \frac{m}{n-m} \left( \frac{r_0}{r} \right)^n - \frac{n}{n-m} \left( \frac{r_0}{r} \right)^m \right] \quad (3)$$

and the well-known 6–12 Lennard-Jones potential (Lennard-Jones, 1924). In contrast the quantum mechanical studies of supersingular potentials are relatively recent (Fernández, 1991; Guardiola and Ros, 1992; Solano-Torres *et al.*, 1992; Znojil, 1984, 1991, 1992), some of which have focused on perturbative expansions of the ground state. More recently, such studies for the so-called spiked oscillator

$$V_{\text{sp-o}}(r) = \frac{\lambda}{r^\alpha} + r^2 \quad (4)$$

were performed variationally, still for the ground state only, for  $\alpha = 5/2$  (Aguilera-Navarro and Ullah, 1994) and  $\alpha = 4$  (Aguilera-Navarro *et al.*, 1994). In a very recent work, the vibrational–rotational energy levels of the spiked oscillator with  $\alpha = 4$  were variationally analyzed (Aguilera-Navarro and Ley-Koo, 1997), recognizing the need of a systematic investigation of the vibrational–rotational structure of supersingular potentials.

This work consists of a variational analysis of the vibrational–rotational structure of the supersingular plus Coulomb potential,

$$V_{\text{SC}}(r) = \frac{A}{r^4} - \frac{Z}{r} \quad (5)$$

which in the notation of Eq. (3) is identified as a 1–4 Mie potential. In the next section the variational analysis is formulated using variational trial functions constructed as linear superpositions of atomic hydrogenic eigenfunctions modulated by an exponential factor  $\exp(-\alpha/r)$ , which ensures the correct behavior close to the supersingularity  $r \rightarrow 0$ . The variational analysis of the vibrational–rotational structure of the potential is carried out in two successive stages. The first stage is restricted to trial functions without radial nodes, leading to the optimization of the parameters of the functions of the basis for each value of the angular momentum, through the minimization of the energy of the corresponding states. The second stage uses the complete basis for the construction of linear trial functions and the

formulation of the variational problem in terms of secular equations, yielding the variational solutions for the states with successive vibrational and rotational excitations. Since the functions of the basis are not orthogonal, due to the presence of the modulation factor, the matrix formulation of the eigenvalue problem must take such a nonorthogonality into account (Löwdin, 1950). Numerical results for the variational energies of the lowest vibrational–rotational states are presented in section 3 for a fixed value of  $Z = 1$  and different values of the parameter  $A$ . The discussion deals with the validity of this type of trial function, and the prospects of its use in the study of other supersingular potentials.

## 2. LINEAR VARIATIONAL ANALYSIS

The radial Schrödinger equation to be solved is written as

$$\left[ -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{A}{r^4} - \frac{Z}{r} \right] R(r) = E R(r) \quad (6)$$

The variational analysis uses the basis of functions

$$R_{n_r, \ell}(r, \beta) = N_{n_r, \ell} e^{-\alpha/r - \beta r/n} r^\ell M\left(-n_r; 2\ell + 2; \frac{2\beta r}{n}\right) \quad (7)$$

where the reader can identify the atomic hydrogenic functions, with the charge parameter  $\beta$  and  $n = n_r + \ell + 1$ , multiplied by the exponential modulation factor. The elimination of the supersingular term in Eq. (6) is ensured if the parameter  $\alpha$  takes the value

$$\alpha = \sqrt{A} \quad (8)$$

The functions of Eq. (7) form a complete basis, but not an orthogonal one because of the presence of the modulation factor.

As anticipated, the variational solution of Eq. (6) is formulated first using the functions of Eq. (7) without radial nodes, for which  $n_r = 0$  and the confluent hypergeometric function  $M$  becomes one. In such a case the evaluation of the expectation value of the energy in Eq. (6) is straightforward with the result

$$E_{v=0, \ell}(\beta) = -\left(\frac{\beta}{\ell+1}\right)^2 - \frac{2\alpha\ell\left(\frac{\beta}{\alpha(\ell+1)}\right)^{3/2} K_{2\ell}\left(4\sqrt{\frac{\alpha\beta}{\ell+1}}\right)}{K_{2\ell+3}\left(4\sqrt{\frac{\alpha\beta}{\ell+1}}\right)} + \frac{2\left(\frac{\beta}{\ell+1}\right)^2 K_{2\ell+1}\left(4\sqrt{\frac{\alpha\beta}{\ell+1}}\right) + (2\beta - Z)\sqrt{\frac{\beta}{\alpha(\ell+1)}} K_{2\ell+2}\left(4\sqrt{\frac{\alpha\beta}{\ell+1}}\right)}{K_{2\ell+3}\left(4\sqrt{\frac{\alpha\beta}{\ell+1}}\right)} \quad (9)$$

where the first term corresponds to the atomic hydrogen energy and the successive terms in the fraction involve the expectation values of the inverse powers of  $r$ ,  $1/r^p$  for  $p = 3, 2, 1$ , in terms of the modified Bessel functions associated with the integrals (Abramowitz and Stegun, 1965),

$$\int_0^\infty x^{\nu-1} e^{-\frac{\gamma}{x}-\delta x} dx = 2 \left( \frac{\gamma}{\delta} \right)^{\nu/2} K_\nu(2\sqrt{\gamma\delta}) \quad (10)$$

The normalization integral in the denominator of Eq. (9) corresponds to  $p = 0$ . Equation (9) exhibits the explicit dependence of the energy of the states with no vibrational excitation  $\nu = 0$  and successive rotational excitations  $\ell = 0, 1, 2, \dots$ , on the variational parameter  $\beta$ . According to the variational principle the best energies are the minimum energies obtained from

$$\frac{dE_{\nu=0,\ell}(\beta)}{d\beta} = 0 \quad (11)$$

The minimization of the energy and optimization of the variational program is accomplished in a personal computer using the Mathematica program (Wolfram, 1988) to obtain Eq. (11) from Eq. (9), for chosen values of  $Z$ ,  $A$ , and  $\ell$ , and solving numerically for  $\beta$ .

The linear variational solution of Eq. (6) for states with any vibrational and rotational excitations,  $\nu = 0, 1, 2, \dots$ ;  $\ell = 0, 1, 2, \dots$ , is constructed using the basis of Eq. (7).

$$R_{\nu\ell}(r) = \sum_{n_r=0}^N a_{\nu n_r} R_{n_r\ell}^H(r, \beta) \quad (12)$$

The nonorthogonality of the basis of Eq. (7) leads to the matrix form of the eigenvalue problem of Eq. (6)

$$Ha = ESa \quad (13)$$

where  $a$  is the column matrix formed by the eigenvector components  $a_{\nu n_r}$ , and  $S$  is the overlap matrix of the functions of Eq. (7). The explicit forms of the matrix elements are

$$\begin{aligned} \langle n'_r\ell | n_r\ell \rangle &= N_{n'_r\ell} N_{n_r\ell} \sum_{s=0}^{n'_r} \sum_{t=0}^{n_r} \frac{(-n'_r)_s (-n_r)_t}{(2\ell+2)_s s! (2\ell+2)_t t!} \frac{(2\beta)^{s+t}}{n'^s n^t} \\ &\times 2 \left[ \frac{2\alpha}{\beta \left( \frac{1}{n'} + \frac{1}{n} \right)} \right]^{(2\ell+3+s+t)/2} K_{2\ell+3+s+t} \left( 2\sqrt{2\alpha\beta \left( \frac{1}{n'} + \frac{1}{n} \right)} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

where the diagonal matrix elements have the value of one, corresponding to the normalization integral, and the off-diagonal matrix elements have absolute values

less than one.

$$\begin{aligned} \langle n'_r \ell | H | n_r \ell \rangle &= -\frac{\beta^2}{n^2} \langle n'_r \ell | n_r \ell \rangle - 2\alpha \ell \langle n'_r \ell | \frac{1}{r^3} | n_r \ell \rangle \\ &+ \frac{2\alpha\beta}{n} \langle n'_r \ell | \frac{1}{r^2} | n_r \ell \rangle + (2\beta - Z) \langle n'_r \ell | \frac{1}{r} | n_r \ell \rangle + I_{n'_r n_r} \end{aligned} \quad (15)$$

where

$$\begin{aligned} &\langle n'_r \ell | \frac{1}{r^p} | n_r \ell \rangle \\ &= N_{n'_r \ell} N_{n_r \ell} \sum_{s=0}^{n'_r} \sum_{t=0}^{n_r} \frac{(-n'_r)_s}{(2\ell+2)_s s!} \frac{(-n_r)_t}{(2\ell+2)_t t!} \frac{(2\beta)^{s+t}}{n^s n^t} \\ &\quad \times 2 \left[ \frac{2\alpha}{\beta \left( \frac{1}{n'} + \frac{1}{n} \right)} \right]^{(2\ell+3-p+s+t)/2} K_{2\ell+3-p+s+t} \left( 2\sqrt{2\alpha\beta \left( \frac{1}{n'} + \frac{1}{n} \right)} \right) \end{aligned} \quad (16a)$$

and

$$\begin{aligned} I_{n'_r n_r} &= \frac{4\alpha\beta n_r}{n(\ell+1)} N_{n'_r \ell} N_{n_r \ell} \sum_{s=0}^{n'_r} \sum_{t=0}^{n_r} \frac{(-n'_r)_s}{(2\ell+2)_s s!} \frac{(-n_r+1)_t}{(2\ell+3)_t t!} \frac{(2\beta)^{s+t}}{n^s n^t} \\ &\quad \times \left[ \frac{2\alpha}{\beta \left( \frac{1}{n'} + \frac{1}{n} \right)} \right]^{(2\ell+1+s+t)/2} K_{2\ell+1+s+t} \left( 2\sqrt{2\alpha\beta \left( \frac{1}{n'} + \frac{1}{n} \right)} \right) \end{aligned} \quad (16b)$$

The determination of the energy eigenvalues and eigenvectors in Eq. (13) makes use of the diagonalization of the real symmetric overlap matrix  $S$  by an orthogonal matrix  $P$ ,

$$P S \tilde{P} = d \quad (17)$$

yielding positive eigenvalues  $d_i$ . The eigenvalue problem becomes

$$(d^{-1/2} P H \tilde{P} d^{-1/2})(d^{1/2} P a) = E(d^{1/2} P a) \quad (18)$$

where the matrix to be diagonalized

$$H' = d^{-1/2} P H \tilde{P} d^{-1/2} \quad (19)$$

is real and symmetric, and the eigenvectors

$$\Psi' = d^{1/2} P a \quad (20)$$

are the intermediate step to obtain the eigenvectors of Eq. (13)

$$a = \tilde{P} d^{-1/2} \Psi' \quad (21)$$

Equations (14)–(16) allow the numerical implementation of the construction and diagonalization of the matrices of Eqs. (17) and (18). The numerical results for

the vibrational–rotational energies  $E_{v\ell}$  from Eq. (18) are reported in the following section.

### 3. NUMERICAL RESULTS AND DISCUSSION

The numerical results of the optimization of the variational parameters of the modulated hydrogenic trial functions, and the associated energies for radially nodeless states are presented in Table I, for the fixed value of  $Z = 1$  in Eq. (6) and the value of  $\alpha$  from Eq. (8). The successive columns contain the intensity parameter  $A$  of the supersingular term, the orbital angular momentum quantum number  $\ell$ , and the optimized values of the parameter  $\beta$  and the energies  $E_{0,\ell}$  from Eqs. (9) and (11).

A systematic trend can be identified from the numbers in Table I. As the intensity parameter  $A$  of the supersingular term becomes smaller, the potential of our interest in Eq. (5) tends to the pure Coulomb potential. Correspondingly, the energy levels of the  $\ell = 0, 1, 2$  states tend to the hydrogenic levels as  $A$  takes on smaller values; for  $A = 0.0001$  they are quite close to the values  $-0.25$ ,  $-0.25/2^2$ , and  $-0.25/3^2$ , characteristic of the hydrogen atom with a nuclear charge  $Z/2$ . Undoubtedly, the lower angular momentum states are the most affected by the presence of the supersingular term in the potential; its effect on the higher angular momentum states is increasingly diminished. This behavior is numerically

**Table I.** Successive Entries Correspond to Intensity Parameter  $A$  of the Supersingular Term, the Orbital Momentum Angular  $\ell$ , the Optimized Parameter  $\beta$  from Eqs. (9) to (11), and the Best Energies  $E_{0\ell}$  from the Same Eqs. (9)–(11)

$A$	$\ell$	$\beta$	$E_{0\ell}$
0.0001	0	0.4910626869972242	-0.245416062
	1	0.5004090585713405	-0.062499543
	2	0.5001109015403303	-0.027777772
0.01	0	0.4417940838972697	-0.218082862
	1	0.5035416500133421	-0.062462114
	2	0.5010904177064952	-0.027777238
1.0	0	0.3112405646772868	-0.138325359
	1	0.5103795011960180	-0.060669475
	2	0.5092554676490551	-0.027729914
25	0	0.2089689867723217	-0.076567812
	1	0.4556304289578258	-0.050321472
	2	0.5222653550125408	-0.026972985
100	0	0.1715447244001531	-0.055953927
	1	0.4002444926046950	-0.042000510
	2	0.5140164787822753	-0.025583677

**Table II.** Energy Eigenvalues  $E_{0\ell}$  from the Diagonalization of Eq. (18) from Matrices of Different Dimension  $N \times N$ , Illustrating the Convergence Pattern for  $A = 0.0001$

$N$	$E_{0s}$	$E_{0p}$
1	-0.245416062122	-0.062499542953
10	-0.245474657314	-0.062499702318
15	-0.245493734657	-0.062499795263
20	-0.245499432819	-0.062499807825
25	-0.245500179211	-0.062499814278
30	-0.245501719251	-0.062499816655
35	-0.245501727189	-0.062499817461
40	-0.245501731237	-0.062499831625

reflected by the decreasing difference and increasing closeness of the charge parameter  $\beta \rightarrow Z/2$ , as  $A \rightarrow 0$ .

The convergence of the energy eigenvalues  $E_{0,\ell}$  for  $\ell = 0$  and 1, and  $A = 0.0001$ , obtained from the diagonalization of Eq. (18), is explicitly illustrated in Table II as the dimensions of the corresponding matrices increase. The numerical

**Table III.** Entries Correspond to the Intensity Parameter  $A$  of the Supersingular Term, and Linear Variational Energies  $E_{\nu\ell}$  of the Successive Vibro-Rotational States

$A$	$E_{0s}$	$E_{1s}$	$E_{2s}$	$E_{3s}$
0.0001	-0.2455017	-0.0624851	-0.0277752	-0.0156232
0.01	-0.2210285	-0.0614360	-0.0273129	-0.0152913
1	-0.1495349	-0.0479544	-0.0217006	-0.0123192
25	-0.0870562	-0.0330160	-0.0157534	-0.0090969
100	-0.0638181	-0.0262348	-0.0131638	-0.0076754

$A$	$E_{0p}$	$E_{1p}$	$E_{2p}$	$E_{3p}$
0.0001	-0.0624998	-0.0277762	-0.0156239	-0.0099992
0.01	-0.0624742	-0.0277693	-0.0156213	-0.0099981
1	-0.0607221	-0.0272018	-0.0153681	-0.0098599
25	-0.0591760	-0.0238182	-0.0138866	-0.0090883
100	-0.0478551	-0.0209881	-0.0125968	-0.0071219

$A$	$E_{0d}$	$E_{1d}$	$E_{2d}$	$E_{3d}$
0.0001	-0.027777729	-0.0156247253	-0.0099997412	-0.0069443361
0.01	-0.0277774	-0.0156242	-0.0099992	-0.0069441
1	-0.0277438	-0.0156089	-0.0099913	-0.0069393
25	-0.0270638	-0.0152925	-0.0098218	-0.0068381
100	-0.0256810	-0.0146659	-0.0094889	-0.0066413

construction of matrix elements of Eqs. (15) and (16), and the diagonalization of Eq. (18) were implemented with the Fortran program. The converged results for  $40 \times 40$  matrices for the different values of the intensity parameter  $A$ , and the successive vibrational  $\nu = 0, 1, 2, 3$  and rotational  $\ell = 0, 1, 2$  quantum numbers are shown in Table III. The reader can check that the systematic trend of the  $E_{0,\ell}$  eigenenergies, as  $A$  changes, recognized from Table I and described in the previous paragraph, is extended to the vibrationally and rotationally excited levels.

The modulation exponential factor in the basis of Eq. (7) has ensured the correct behavior of the trial function of Eq. (12) for  $r \rightarrow 0$  in the present investigation. The study of other supersingular potentials must also ensure the proper behavior of the wave-function at short distances. If the supersingular potential in Eq. (6) is of the form  $A/r^n$ , a modulation factor  $\exp(-\alpha/r^s)$  with  $2s + 2 = n$ , and  $\alpha = \sqrt{A}/s$  will ensure such a behavior.

## REFERENCES

- Abramowitz, M. and Stegun, I. A. (1965). *Handbook of Mathematical Functions*, Chap. 9, Dover, New York.
- Aguilera-Navarro, V. C., Coelho, A. L., and Ullah, N. (1994). *Physical Review A* **49**, 1477.
- Aguilera-Navarro, V. C. and Ley-Koo, E. (1997). *International Journal of Theoretical Physics* **36**, 157.
- Aguilera-Navarro, V. C. and Ullah, N. (1994). *International Journal of Theoretical Physics* **33**, 1673.
- Detwiler, L. C. and Klauder, J. R. (1975). *Physical Review D* **11**, 1436.
- Ezawa, H., Klauder, J. R., and Shepp, L. A. (1975). *Journal of Mathematical Physics* **26**, 783.
- Fernández, F. M. (1991). *Physics Letters A* **160**, 511.
- Guardiola, R. and Ros, J. (1992). *Journal of Physics A* **25**, 1351.
- Harrell II, E. M. (1977). *Annalen der Physik (Leipzig)* **105**, 379.
- Klauder, J. R. (1973). *Physics Letters B* **47**, 523.
- Klauder, J. R. (1978). *Science* **199**, 735.
- Klein, O. (1932). *Zeitschrift für Physik* **76**, 226.
- Lennard-Jones, J. E. (1924). *Proceedings of the Royal Society of London A* **106**, 463.
- Löwdin, P. O. (1950). *Journal of Chemical Physics* **18**, 365.
- Mie, G. (1903). *Annalen der Physik (Leipzig)* **11**, 657.
- Reese, A. L. G. (1947). *Proceedings of the Physical Society London A* **59**, 998.
- Rydberg, R. (1931). *Annalen der Physik (Leipzig)* **73**, 376.
- Solano-Torres, W., Estévez, G. A., Fernández, F. M., and Groenenboom, G. C. (1992). *Journal of Physics A* **25**, 3427.
- Wolfram, S. (1988). *Mathematica: A System for Doing Mathematic by Computer*, Addison-Wesley, Redwood City, CA.
- Zare, R. N. (1964). *Journal of Chemical Physics* **40**, 1934.
- Zare, R. N., Larsson, E. O., and Berg, R. A. (1965). *Journal of Molecular Spectroscopy* **15**, 117.
- Znojil, M. (1984). *Physics Letters A* **101**, 66.
- Znojil, M. (1991). *Physics Letters A* **158**, 436.
- Znojil, M. (1992). *Physics Letters A* **164**, 138.

---

# Hydrogen Molecular Ion Inside Penetrable Prolate Spheroidal Boxes: Electronic and Vibrational Properties

---

S. MATEOS-CORTÉS,<sup>1</sup> E. LEY-KOO,<sup>1</sup> S. A. CRUZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, 01000 México, D.F., México*

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Apartado Postal 55-534, 09340 México, D.F., México*

*Received 13 August 2001; accepted 24 September 2001*

---

**ABSTRACT:** The exact solution of the Schrödinger equation for the hydrogen molecular ion confined inside penetrable prolate spheroidal boxes is constructed within the Born–Oppenheimer approximation. The pressure dependence of physical properties such as ground-state energy, equilibrium bond length, vibrational force constant, polarizability and quadrupole moment are examined for different barrier heights. © 2002 John Wiley & Sons, Inc. *Int J Quantum Chem* 86: 376–389, 2002

**Key words:** confined quantum systems; atoms and molecules under high pressure; hydrogen molecular ion; molecular properties

---

## Introduction

The wealth of experimental information on the response of molecular materials to high pressures has grown considerably in the past few years due to the important changes so induced in their physical and chemical properties, opening the possibility to create new classes of materials [1]. The development of corresponding theoretical treatments involves different degrees of complexity such as quantum Monte Carlo methods [2, 3], *ab initio*

molecular dynamics [4], density functional methods [5–7] and models based on quantum confinement [8, 9]. In spite of their relative simplicity as compared with the more sophisticated methods, the quantum confinement models have gained increasing attention in recent years due to their ability to model local pressure effects on atomic and molecular properties as well as properties of other electronic systems under spatial confinement, as reviewed by Fröman et al. in [8] and Jaskolski in [9]. More recent contributions reflect this growing interest, as, for example, in the case of properties of atoms under pressure [10–18], H<sub>2</sub> molecular dissociation induced by pressure [19], confinement effects on atomic and molecular ioniza-

*Correspondence to:* S. Cruz-Jimenez; e-mail: cruz@xanum.uam.mx.



tion energies [20–22], reversible insertion of atoms into solids [23], hydrogenic systems under different confining geometries [24, 25], chemical confinement effects [26] etc.

The hydrogen molecular ion ( $H_2^+$ ), the simplest molecular system, has served as an important reference to calibrate theoretical approaches in the study of molecular properties and it renders itself as the most suitable system to test new models for the analysis of molecular systems under pressure. In this connection, pressure effects on the ground-state properties of  $H_2^+$  have been examined with the model of confinement in a spheroidal box under different approaches [27–31]. Cottrell [27] proposed for the first time the model of  $H_2^+$  confinement in a spheroidal box with impenetrable walls using a variational method with a one-parameter trial wave function suggested by James for the ground-state free molecule [32] multiplied by a cut-off factor so that the wave function inside the confining box should vanish at the position of the wall. In his work, Cottrell obtained the pressure dependence of the ground-state energy in terms of the box size and internuclear distance. Later, Singh [28] provided a more accurate calculation by applying boundary perturbation theory to the same system, and also analyzed the use of a better trial wave function for Cottrell's variational treatment. Three decades after Cottrell's development, Ley-Koo and Cruz [29] constructed the exact solution to the Schrödinger equation, within the Born–Oppenheimer approximation, for systems of one electron in the Coulomb field of one or two fixed nuclei at the foci inside impenetrable prolate spheroidal boxes. The method of solution proposed by these authors allowed obtaining energy eigenvalues and eigenfunctions for the lowest states of the confined isoelectronic systems H,  $H_2^+$ , and  $HeH^{2+}$  for different box sizes and eccentricities. The main emphasis in that work was focused on the evaluation of spatial confinement effects on the hyperfine splitting of H and  $H_2^+$  and pressure effects were not surveyed. Shortly after this development, LeSar and Herschbach [30] carried out a variational calculation using a five-term James–Coolidge wave function [33] to account for the pressure dependence of the bond-length, ground state energy, polarizability, quadrupole moment, and vibrational properties of the  $H_2^+$  and  $H_2$  molecules confined within hard spheroidal boxes. In [30] an interesting analysis was made on the adequacy of box models to account for aspects of molecular compression by comparing its predictions with experiments done on molecular hydrogen at high

pressures and inferences from other theoretical calculations. A common conclusion from [27–30] is that the rigid box model overestimates the effect of compression on the electronic and vibrational properties of the molecular system as compared to experiment. Of course, the model could be improved by allowing the confining boxes to have penetrable walls.

The first theoretical model of  $H_2^+$  enclosed within penetrable spheroidal boxes with the nuclei at the foci was put forward by Gorecki and Byers-Brown [31]. These authors used an iterative boundary perturbation approach together with a wise choice of the confining potential whereby the corresponding Schrödinger equation becomes separable in its hyperboloidal and spheroidal components. This calculation was able to provide more accurate ground-state energy values than the variational calculations by LeSar and Herschbach for the hard wall case, being very close to the exact ones by Ley-Koo and Cruz. Specifically, the results of [31] give shorter internuclear distances as a function of pressure than the ones reported in [30] as well as stronger variations in the anisotropy of polarizability and the Dunham expansion parameters. This evidence suggests that the values reported in [31] for the pressure dependence of the ground-state electronic and vibrational properties of  $H_2^+$  confined by soft spheroidal boxes are the most accurate ones obtained so far for this system.

In the present contribution, the exact solution of the Schrödinger equation for  $H_2^+$  enclosed by penetrable prolate spheroidal boxes introduced in [31] is constructed within the Born–Oppenheimer approximation. The paper is organized as follows: In the second section we formulate and solve the eigenvalue problem. The model is defined by the potential energy terms including the Coulomb energy interactions and a potential barrier term acting outside the spheroidal box. Such a potential allows the separation of the Schrödinger equation with common azimuthal and hyperboloidal solutions and different spheroidal solutions inside and outside the box. The interior and exterior solutions and their derivatives have to be matched at the surface of the box. The third section is devoted to the evaluation of ground-state electronic and vibrational properties such as total energy, average pressure, Dunham potential parameters, polarizability and quadrupole moment. Finally, the numerical results and a discussion on the relevant features regarding the effect of box size and penetrability on the physical properties of the system are given.

## Formulation and Solution of the Eigenvalue Problem

The model of the hydrogen molecular ion inside a prolate spheroidal box with penetrable walls is defined by the potential energy terms,

$$V(r_1, r_2, R) = -\frac{Z_1 e^2}{r_1} - \frac{Z_2 e^2}{r_2} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} + \frac{U^0 e^2 (r_1 + r_2)^2}{a_0 4r_1 r_2} \Theta(\xi - \xi_0). \quad (1)$$

Here,  $Z_1$  and  $Z_2$  are the charge numbers of the respective nuclei and  $R$  is their separation distance,  $r_1$  and  $r_2$  are the distances of the electron from each nucleus, so that the first three terms correspond to the Coulomb energies between the corresponding pairs of charges. The fourth term is a potential barrier acting only outside the spheroid defined by the spheroidal coordinate  $\xi = \xi_0$ , as indicated by the Heaviside step function;  $U^0$  is a strength factor defining the barrier height at the equatorial plane  $r_1 = r_2$  and also in the asymptotic region where  $r_1 \rightarrow \infty$  and  $r_2 \rightarrow \infty$ . Then, in terms of the spheroidal coordinates [ $\xi = (r_1 + r_2)/R$ ,  $\eta = (r_1 - r_2)/R$ ,  $\varphi$ ] and within the Born–Oppenheimer approximation, the electronic Schrödinger equation takes the form,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e R^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{(\xi^2 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{2e^2 (Z_1 + Z_2)\xi + (Z_2 - Z_1)\eta}{R \xi^2 - \eta^2} + \frac{U^0 e^2 \xi^2}{a_0 \xi^2 - \eta^2} \Theta(\xi - \xi_0) + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \right\} \times \Psi(\xi, \eta, \varphi) = E \Psi(\xi, \eta, \varphi). \quad (2)$$

The specific choice of the barrier potential to confine the electron allows the separation of the Schrödinger equation both inside and outside the spheroid  $\xi = \xi_0$ , with common equations in the hyperboloidal  $\eta$  and azimuthal  $\varphi$  coordinates. In fact, if the factorizable form of the wavefunction

$$\Psi(\xi, \eta, \varphi) = \Xi(\xi)H(\eta)\Phi(\varphi) \quad (3)$$

is assumed, it follows that Eq. (2) leads to the respective ordinary differential equations

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi \quad (4)$$

$$\left\{ -\frac{d}{d\eta} (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} + \frac{m^2}{1 - \eta^2} - (Z_2 - Z_1)\rho\eta - p^2 \eta^2 \right\} \times H(\eta) = KH(\eta), \quad (5)$$

$$\left\{ -\frac{d}{d\xi} (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - (Z_1 + Z_2)\rho\xi + p^2 \xi^2 \right\} \times \Xi_i(\xi) = -K\Xi_i(\xi), \quad (6a)$$

$$\left\{ -\frac{d}{d\xi} (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - (Z_1 + Z_2)\rho\xi + q^2 \xi^2 \right\} \times \Xi_e(\xi) = -K\Xi_e(\xi). \quad (6b)$$

In the two equations in the spheroidal coordinate, [Eqs. (6a) and (6b)], the distinction is made between the interior  $\xi < \xi_0$  and exterior  $\xi > \xi_0$  forms. Here we introduce the dimensionless parameters for the internuclear distance,

$$\rho = R/a_0, \quad (7)$$

the electronic energy,

$$\varepsilon = \frac{2a_0 E}{e^2} - \frac{2Z_1 Z_2}{\rho} \quad (8)$$

and the respective coefficients of the quadratic terms in Eqs. (6a) and (6b),

$$p^2 = -\frac{\rho^2 \varepsilon}{4} > 0, \quad (9a)$$

$$q^2 = \frac{\rho^2}{4} (2U^0 - \varepsilon) > 0. \quad (9b)$$

Of course,  $m$  and  $K$  are the respective separation constants.

Equation (4) is the eigenvalue equation for the  $z$ -component of the orbital angular momentum, with eigensolutions  $\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi} / \sqrt{2\pi}$  and integer eigenvalues  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  corresponding to the  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  states.

Equation (5) in the hyperboloidal coordinate,  $-1 \leq \eta \leq 1$ , is valid both inside and outside the spheroid  $\xi = \xi_0$ . Its solutions can be constructed following the matrix method of [29]. Specifically, the eigensolution is written as a superposition of normalized associated Legendre polynomials,

$$H(\eta) = \sum_{l=0}^{\infty} c_l |lm\rangle, \quad (10)$$

where

$$|lm\rangle = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\eta). \quad (11)$$

Notice that the first two terms inside the brackets of Eq. (5) correspond to the Legendre operator with

eigenvalue  $l(l+1)$  when applied to the Legendre polynomials. Correspondingly, the matrix form of Eq. (5) becomes

$$\begin{aligned} & \left[ l(l+1) - p^2[(2l+3)(l+m)(l-m) \right. \\ & \quad \left. + (2l-1)(l+m+1)(l-m+1)] \right. \\ & \quad \left. / (2l+1)(2l-1)(2l+3) - K \right] \delta_{l', l} \\ & - \rho(Z_2 - Z_1) \left[ \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}} \delta_{l', l-1} \right. \\ & \quad \left. + \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} \delta_{l', l+1} \right] \\ & - \rho^2 \left[ \frac{1}{2l-1} \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-3)}} \right. \\ & \quad \times \delta_{l', l-2} \\ & \quad \left. + \frac{1}{2l+3} \right. \\ & \quad \times \sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+5)}} \\ & \quad \left. \times \delta_{l', l+2} \right] = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

The matrix elements of  $\eta$  in the chosen basis and with the selection rules  $\Delta l = \pm 1$  are identified inside the second brackets of Eq. (12). Correspondingly, those of  $\eta^2$  with the selection rules  $\Delta l = \pm 2$  inside the third brackets, and with  $\Delta l = 0$  in the second term inside the first brackets. For heteronuclear molecules with  $Z_2 \neq Z_1$  the matrix is pentadiagonal. For homonuclear molecules with  $Z_2 = Z_1$ , the coefficient of the second brackets vanishes and the matrix becomes tridiagonal; then the expansions of Eq. (10) contain only Legendre polynomials of the same parity corresponding to gerade or ungerade states. For given values of  $m$ ,  $\rho$ , and  $p^2$ , the diagonalization of Eq. (12) leads to the eigenvalues of the separation constant  $K$  and to the expansion coefficients  $c_l$  of Eq. (10).

Both Eqs. (6a) and (6b) in the spheroidal coordinate have the same form, differing in their energy parameters  $p^2$  and  $q^2$ , Eqs. (9a) and (9b). The conditions on the respective solutions at the spheroidal boundary  $\xi = \xi_0$ :

$$\Xi_i(\xi_0) = \Xi_e(\xi_0) \quad (13)$$

and

$$\Xi'_i(\xi_0) = \Xi'_e(\xi_0) \quad (14)$$

complete the definition of the eigenvalue problem.

The exterior solution is chosen to be of Jaffe's type [34],

$$\Xi_e(\xi) = N_e (\xi^2 - 1)^{|m|/2} e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma \sum_{t=0}^{\infty} b_t \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^t, \quad (15)$$

where  $N_e$  is the normalization constant,

$$\sigma = \frac{(Z_1 + Z_2)\rho}{2q} - (|m| + 1) \quad (16)$$

and the expansion coefficients  $b_t$  satisfy the three-term recurrence relation

$$\alpha_t b_{t+1} + \beta_t b_t + \gamma_t b_{t-1} = 0, \quad (17)$$

with

$$\begin{aligned} \alpha_t &= (t+1)(t+|m|+1) \\ \beta_t &= -2t^2 - (4q - 2\sigma)t - (K + q^2) \\ & \quad + 2q\sigma + (|m|+1)(|m|+\sigma) \\ \gamma_t &= (t-1-\sigma)(t-1-\sigma-|m|). \end{aligned} \quad (18)$$

Following Hunter and Pritchard [35], Eq. (17) can be rewritten in a matrix form, which upon diagonalization gives the eigenvalues of  $K$  and the expansion coefficients  $b_t$  of Eq. (17), for the chosen values of  $m$ ,  $\rho$ , and  $q^2$  in Eq. (6b). The solutions of Eqs. (5) and (6b) must have a common value for  $K$ , and values of  $p^2$  and  $q^2$  compatible with Eqs. (9a) and (9b) for the chosen value  $U^0$  of the barrier potential.

The interior solution is chosen to be of the type of [29],

$$\Xi_i(\xi) = N_i (\xi^2 - 1)^{|m|/2} \sum_{s=0}^{\infty} d_s \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^s, \quad (19)$$

where  $N_i$  is the normalization constant, and the expansion coefficients  $d_s$  satisfy a five-term recurrence relation,

$$\alpha_s d_{s+1} + \beta'_s d_s + \gamma'_s d_{s-1} + \delta_s d_{s-2} + \varepsilon_s d_{s-3} = 0 \quad (20)$$

with

$$\begin{aligned} \alpha_s &= (s+1)(s+|m|+1), \\ \beta'_s &= -2s(2s+|m|) + |m|(|m|+1) \\ & \quad + \rho(Z_1 + Z_2) - p^2 - K, \\ \gamma'_s &= 6(s-1)^2 - 2[|m|(|m|+1) + p^2 - K], \\ \delta_s &= 2(s-2)(-2s+|m|+4) + |m|(|m|+1) \\ & \quad - \rho(Z_1 + Z_2) - p^2 - K, \\ \varepsilon_s &= (s-3)(s-|m|-3). \end{aligned} \quad (21)$$

Here the values of  $m$ ,  $\rho$ ,  $p^2$ , and  $K$  from the solution of Eq. (12) allow the generation of the expansion co-

efficients of Eq. (19) using Eqs. (20) and (21), starting from  $d_0 = 1$  and  $d_{-n} = 0$ .

The derivatives of the exterior and interior solutions of Eqs. (15) and (19) can be evaluated directly taking the respective forms:

$$\Xi'_e(\xi) = N_e(\xi^2 - 1)^{|m|/2} e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma \sum_{t=-1}^{\infty} B_t \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^t \quad (22)$$

with

$$B_t = \frac{1}{2} \left( t + \frac{|m|}{2} + 1 \right) b_{t+1} - \left( t + q - \frac{\sigma}{2} \right) b_t + \frac{1}{2} \left( t - \frac{|m|}{2} - \sigma - 1 \right) b_{t-1} \quad (23)$$

and

$$\Xi'_i(\xi) = N_i(\xi^2 - 1)^{|m|/2} \sum_{s=-1}^{\infty} D_s \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^s \quad (24)$$

with

$$D_s = \frac{1}{2} \left( s + \frac{|m|}{2} + 1 \right) d_{s+1} - s d_s + \frac{1}{2} \left( s - \frac{|m|}{2} - 1 \right) d_{s-1}. \quad (25)$$

The boundary conditions of Eqs. (13) and (14) are equivalent to the continuity of the logarithmic derivative of the interior and exterior solutions at  $\xi = \xi_0$ , which can be rewritten by using Eqs. (15), (19), and (22)–(25) as

$$\sum_{t=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} [D_s b_t - B_s d_t] \left( \frac{\xi_0 - 1}{\xi_0 + 1} \right)^{s+t} = 0. \quad (26)$$

The numerical solution of this equation, taking a finite number of terms in the summations, determines the position  $\xi_0$  of the spheroidal boundary for which the eigenvalue problem has been solved. The eigenvalues of the energy  $p^2$  and of the separation constant  $K$  are obtained from the diagonalization of Eq. (12), and their counterparts for  $q^2$  and  $K$  from Eq. (17). The respective diagonalizations also yield the eigenvectors  $c_t$  of the hyperboloidal coordinate function of Eq. (10), and the expansion coefficients  $b_t$  of the exterior function in the spheroidal coordinate of Eq. (15). The interior function in the spheroidal coordinate of Eq. (19) is constructed from Eqs. (20) and (21).

In practice, the summations in Eqs. (10), (15), and (19) are taken with a finite number of terms making sure that the respective functions are convergent. The eigenfunction of Eq. (10) is normalized to unity. The normalization constants  $N_e$  and  $N_i$  of Eqs. (15) and (19) are determined by the explicit

form of the boundary condition defined by Eq. (13),

$$N_i \sum_{s=0}^{\infty} d_s \left( \frac{\xi_0 - 1}{\xi_0 + 1} \right)^s = N_e e^{-q\xi_0} (\xi_0 + 1)^\sigma \sum_{t=0}^{\infty} b_t \left( \frac{\xi_0 - 1}{\xi_0 + 1} \right)^t \quad (27)$$

and the normalization to unity of the complete eigenfunction of Eq. (3), which for the states with  $m = 0$  becomes

$$1 = \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \Psi^*(\xi, \eta, \varphi) \Psi(\xi, \eta, \varphi) \left( \frac{R}{2} \right)^3 \times (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi = \left( \frac{R}{2} \right)^3 \left( N_i^2 \int_1^{\xi_0} d\xi (\xi^2 - \langle \eta^2 \rangle) \left[ \sum_{s=0}^{\infty} d_s \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^s \right]^2 + N_e^2 \int_{\xi_0}^\infty d\xi (\xi^2 - \langle \eta^2 \rangle) e^{-2q\xi} (\xi + 1)^{2\sigma} \times \left[ \sum_{t=0}^{\infty} b_t \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^t \right]^2 \right). \quad (28)$$

Here  $\langle \eta^2 \rangle$  is the expectation value of  $\eta^2$  for the function of Eq. (10).

Note that the limiting cases of the free molecule  $U^0 = 0$  and hard wall confinement  $U^0 = \infty$  are implicitly considered in the formulation. In the first case, Eqs. (9a) and (9b) imply  $p^2 = q^2$ ; hence the exterior solution [Eq. (15)] remains valid for the whole space. In the second case, for  $U^0 = \infty$ ,  $q = \infty$  from Eq. (9b) and the exterior wavefunction  $\Xi_e$  vanishes, for which the boundary condition of Eq. (13) requires the vanishing of the interior solution from Eq. (19) at the position of the wall.

---

## Molecular Properties of the Electronic Ground State

In this section we describe the evaluation of the energy curves for the hydrogen molecular ion  $\text{H}_2^+$  confined inside spheroids with a common major axis  $\rho\xi_0$  and chosen values of the potential barrier parameter  $U^0$ . We also obtain, for each confinement situation, corresponding values for the average pressure on the molecule in its electronic ground state at the equilibrium internuclear separation, the associated Dunham parameters, and the polarizability and quadrupole moment.

### MOLECULAR ENERGY CURVES

The hydrogen molecular ion  $\text{H}_2^+$  has the charge parameters  $Z_1 = Z_2 = 1$ . The potential barrier

parameter  $U^0$  can take values between zero and infinity representing walls with increasing confining strength. The spheroidal coordinate value  $\xi_0$  defining the boundary between the interior and exterior of the box is obtained numerically, as described in the second section, for fixed values of  $U^0$ ,  $\rho$ , and  $m$ . Correspondingly, a common value of  $K$  and those of  $p^2$  and  $q^2$  consistent with Eqs. (9a) and (9b) are determined in the solution of the eigenvalue problem. In turn, Eq. (8) defines the molecular energy  $E(\rho; U^0, \xi_0, m)$  in the Born–Oppenheimer approximation as a function of the internuclear distance, the parameters of the confining box, and the chosen  $m$  state.

LeSar and Herschbach [30] investigated the confinement in boxes with impenetrable walls ( $U^0 = \infty$ ), constructing the molecular energy curves  $E(\rho; U^0, \xi_0, m)$  for boxes with a common major axis  $\rho\xi_0$ . On the other hand, Gorecki and Byers-Brown [31] considered boxes with penetrable walls,  $U^0 = 0, 0.25, \infty$ , and constructed the energy curves  $E(\rho; U^0, V, m)$  for boxes with a common volume  $V = (4\pi/3)(R/2)^3\xi_0^2(\xi_0^2 - 1)$ .

Our results for the molecular energy as a function of  $\rho$  and  $\xi_0$  as independent variables can be immediately translated into the forms used in [30] and/or [31] for the purpose of more direct comparisons. In practice, matrices of  $25 \times 25$  in Eq. (12),  $40 \times 40$  in Eq. (17), and 40 terms in Eq. (19) lead to convergent and accurate numerical results. For fixed values of  $(U^0, m)$  and chosen values of  $(\rho, E)$  the solution of the eigenvalue problem gives the numerical values of  $K$  and  $\xi_0$ , as well as the expansion coefficients of the eigenfunctions of Eqs. (10), (15), and (19). Points of the energy curves  $E(\rho; U^0, \xi_0, m)$  and  $E(\rho; U^0, V, m)$  are determined by imposing the condition that  $\rho\xi_0$  or  $V$  remain fixed. About thirty such points were explicitly evaluated to construct the corresponding confined molecule energy curves, including the identification of the equilibrium internuclear separation  $\rho_e$  and total energy  $E_e = E(\rho_e)$ .

### PRESSURE ON THE MOLECULE IN THE ELECTRONIC GROUND STATE

The average pressure on the confined molecule is given by the negative of the derivative of its energy with respect to its volume,  $P = -dE/dV$ . Since the energy can be expressed as  $E(\rho, \rho\xi_0)$  or  $E(\rho, V)$ , the respective expressions to evaluate the pressure for the molecule in the ground state with  $m = 0$  and in

the equilibrium configuration are

$$P_{\text{LH}} = -\frac{6}{\pi[3(\rho_e\xi_0)^2 - \rho_e^2]} \left( \frac{\partial E}{\partial(\rho\xi_0)} \right)_{\rho=\rho_e}, \quad (29)$$

$$P_{\text{GB}} = -\frac{6}{\pi\rho_e^3(3\xi_0^2 - 1)} \left( \frac{\partial E}{\partial\xi_0} \right)_{\rho=\rho_e}. \quad (30)$$

The partial derivatives of the molecular energy with respect to the major axis  $\rho\xi_0$  or the spheroidal coordinate  $\xi_0$  in these equations have to be evaluated numerically. The reader should also be aware that LeSar and Herschbach evaluated the pressure by making the additional approximation of dropping the second term in the denominator of Eq. (29).

### DUNHAM PARAMETERS FOR THE MOLECULAR ENERGY CURVES

The Dunham parametrization of the molecular energy curve corresponds to a fourth degree polynomial fitting around the equilibrium configuration

$$E(\rho) = E_e + A_0z^2(1 + A_1z + A_2z^2), \quad (31)$$

where

$$z = \frac{\rho - \rho_e}{\rho_e}. \quad (32)$$

In turn, the fitting coefficients  $A_0$ ,  $A_1$ , and  $A_2$  allow the determination of the spectroscopic parameters: the rotational constant  $B_e$ , the vibrational frequency  $\omega_e$ , the anharmonicity constant  $\omega_e x_e$  and the Raman frequency  $\omega_R$  [30].

### POLARIZABILITY AND QUADRUPOLE MOMENT

The longitudinal ( $\alpha_{\parallel}$ ) and transverse ( $\alpha_{\perp}$ ) components of the polarizability tensor of the hydrogen molecular ion in the Kirkwood approximation [30, 36], are given by

$$\alpha_{\parallel} = \alpha_{zz} = \frac{4}{a_0} [(z^2)]^2, \quad (33)$$

$$\alpha_{\perp} = \alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \frac{4}{a_0} [(x^2)]^2. \quad (34)$$

Correspondingly, the average polarizability and the anisotropy are, respectively,

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}), \quad (35)$$

$$\kappa = \frac{1}{3\alpha}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}). \quad (36)$$

The quadrupole moment is given by

$$\Theta = e^2 \left[ \frac{R^2}{2} - (\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle) \right]. \quad (37)$$

The evaluation of both the polarizability and the quadrupole moment require the evaluation of the expectation values of the squares of the electron Cartesian coordinates for the molecule in the elec-

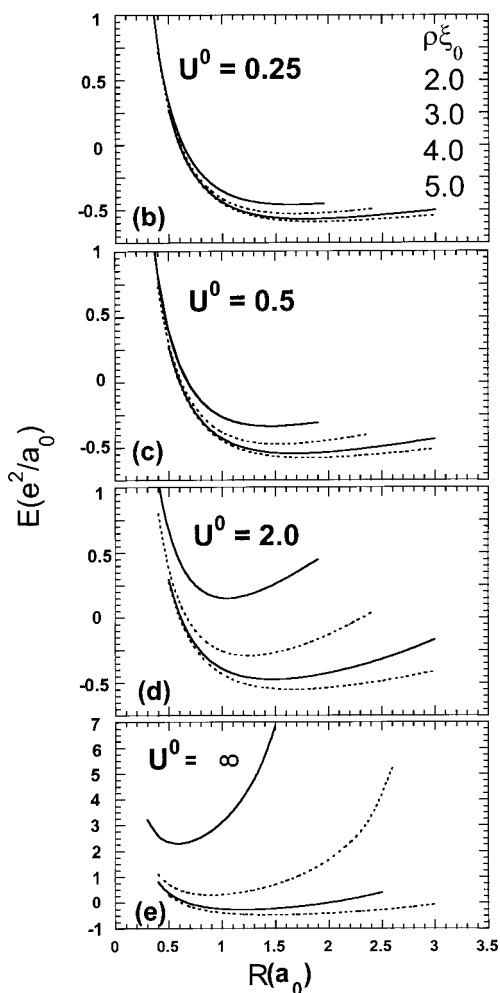
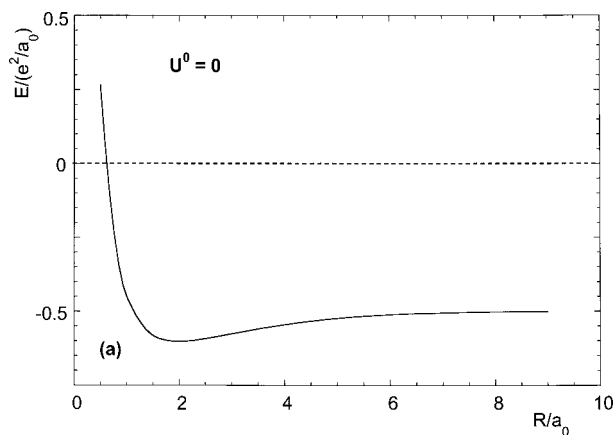
tronic ground state. Their respective forms are

$$\langle z^2 \rangle = \left( \frac{R_e}{2} \right)^5 \{ J(2)[I(4) + E(4)] - J(4)[I(2) + E(2)] \} \tag{38}$$

**TABLE I**

$H_2^+$  ground state total energy  $E(e^2/a_0)$  as a function of the spheroidal coordinate  $\xi_0$  defining the position of the confining box with major axis  $\rho\xi_0 = 5$  for different values of the potential barrier parameter  $U^0$  and internuclear distances  $\rho = R/a_0$ . Corresponding equilibrium values for the energy  $E_e$  and internuclear distance  $\rho_e$  are also shown. For the free molecule ( $U^0 = 0$ ) the degree of numerical matching of the separation constants from Eqs. (5) and (6b) is displayed.

$\rho$	$E$	$K_\eta$	$K_\xi$		
$U^0 = 0, \rho_e = 1.997, E_e = -0.602634617182$					
0.5	0.265012000	0.07299273453	0.07299273455		
1.0	-0.451786313	0.24994624059	0.24994624050		
1.5	-0.582323205	0.49885890359	0.49885890369		
2.0	-0.602634214	0.81172958460	0.81172958454		
2.5	-0.593823511	1.19023517700	1.19023517700		
3.0	-0.577562864	1.64100243650	1.64100243651		
4.0	-0.546084883	2.79958875946	2.79958875946		
5.0	-0.524420295	4.37769375333	4.37769375335		
6.0	-0.511969048	6.45360374292	6.45360374296		
7.0	-0.505594004	9.06781315926	9.06781315927		
$\rho$	$E$	$\xi_0$	$\rho$	$E$	$\xi_0$
$U^0 = 0.25, \rho_e = 1.877, E_e = -0.589308$			$U^0 = 0.5, \rho_e = 1.812, E_e = -0.579916$		
0.6	-0.003079	8.3333682	0.5	0.267652	10.0000390
0.9	-0.387210	5.5555738	0.8	-0.299846	6.2500204
1.2	-0.523921	4.1666811	1.1	-0.488642	4.5454678
1.5	-0.574516	3.3333418	1.4	-0.557806	3.5714379
1.8	-0.588831	2.7777876	1.7	-0.578656	2.9411873
1.9	-0.589270	2.6315859	1.8	-0.579903	2.7777845
2.0	-0.588275	2.5000076	1.9	-0.579254	2.6315849
2.3	-0.579306	2.1739198	2.2	-0.569259	2.2727333
2.6	-0.564823	1.9230825	2.5	-0.551494	2.0000064
2.9	-0.547359	1.7241435	2.8	-0.528997	1.7857209
$U^0 = 2.0, \rho_e = 1.670, E_e = -0.551691$			$U^0 = \infty, \rho_e = 1.450, E_e = -0.472430$		
0.7	-0.172308	7.1428757	0.5	0.292328	10.0000170
1.0	-0.434583	5.0000119	0.8	-0.260535	6.2500119
1.3	-0.525800	3.8461688	1.1	-0.429173	4.5454687
1.6	-0.550973	3.1250100	1.4	-0.471751	3.5714408
1.7	-0.551565	2.9411845	1.5	-0.471784	3.3333445
1.8	-0.549504	2.7777851	1.6	-0.466979	3.1250098
2.1	-0.531528	2.3809602	1.9	-0.430244	2.6315890
2.4	-0.500871	2.0833404	2.2	-0.366949	2.2727326
2.7	-0.460536	1.8518572	2.5	-0.279130	2.0000068
3.0	-0.411212	1.6666715	2.8	-0.163430	1.7857205



**FIGURE 1.** Energy curves  $E(e^2/a_0)$  versus  $R(a_0)$  for  $H_2^+$  molecule in its ground state. (a) free; (b)–(e) confined in boxes with major axes  $\rho\xi_0 = 2, 3, 4, 5$  and potential barrier heights  $U^0 = 0.25, 0.5, 2, \text{ and } \infty$ .

and

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} \left( \frac{R_e}{2} \right)^5 & \left\{ I(4) + E(4) - I(2) - E(2) \right. \\ & + J(2)[I(0) + E(0) - I(4) - E(4)] \\ & \left. + J(4)[I(2) + E(2) - I(0) - E(0)] \right\}, \end{aligned} \quad (39)$$

defined in terms of the integrals in the hyperboloidal and spheroidal coordinates and functions [Eqs. (10), (11), (15), (19), (27), and (28)], i.e.,

$$\begin{aligned} J(s) &= \int_{-1}^1 d\eta \eta^s H^2(\eta); & I(s) &= \int_1^{\xi_0} d\xi \xi^s \Xi_i^2(\xi); \\ E(s) &= \int_{\xi_0}^{\infty} d\xi \xi^s \Xi_e^2(\xi), \end{aligned} \quad (40)$$

which are evaluated numerically.

## Numerical Results and Discussion

In this section the evaluated numerical results for the energy, pressure, Dunham parameters, polarizability and quadrupole moment of the hydrogen molecular ion confined in penetrable spheroidal boxes are reported in Tables I–V and Figures 1–3. The discussion about the molecular properties is focused on their dependence on the parameters of the

**TABLE II**  
Numerical values of the equilibrium energy  $E_e(e^2/a_0)$  and internuclear distance  $\rho_e$  for the electronic states with  $m = 0, 1, \text{ and } 2$  of  $H_2^+$  confined by a spheroidal box with major axis  $\rho\xi_0 = 5$  and different barrier height parameters  $U^0$ .

$U^0$	$m$	$\rho_e$	$E_e$
0.25	0	1.877	-0.589308
	1	2.927	-0.286191
	2	—	—
0.5	0	1.812	-0.579916
	1	2.366	-0.208144
	2	—	—
2.0	0	1.670	-0.551691
	1	1.725	-0.036799
	2	1.443	0.182307
$\infty$	0	1.450	-0.472430
	1	1.256	0.266035
	2	0.926	0.755570

box  $U^0$  and  $\rho\xi_0$ , or equivalently on the pressure; and also on the comparison with the corresponding results of [30] and [31].

Table I contains illustrative numerical values for the construction of the energy curves as a function of internuclear distance for the hydrogen molecular ion in the electronic ground state with  $m = 0$  for different barrier parameters  $U^0$  and fixed box size  $\rho\xi_0 = 5.0$ . For this finite box size, the potential barrier parameter was chosen with the values  $U^0 = 0.25, 0.5, 2, \text{ and } \infty$ . For completeness, the

uppermost set of values shown in this table correspond to the free-molecule ( $U^0 = 0$ ) where the numerical accuracy ( $10^{-9}$ ) to yield matching of the separation constant  $K$  obtained from the solution of Eqs. (5) [labelled ( $K_\eta$ )] and (6b) [labelled ( $K_\xi$ )] is shown as an example. For other values of  $U^0$  the internuclear distance  $\rho$  was changed in the range 0.6–3.0, and the molecular energy  $E$  between  $\sim -0.5$  and 0.3 hartrees. The spheroidal coordinate  $\xi_0$  defining the position of the box was determined from Eq. (26) as described in the second section.

**TABLE III**  
**Calculated pressure dependence on the various geometrical parameters (major axis,  $\rho\xi_0$ ; volume,  $V$ ) defining different box sizes and barrier height parameters  $U^0$ . Pressures,  $P_{LH}$  and  $P_{GB}$  in kilobars, evaluated from Eqs. (29) and (30), respectively. Also shown are the position of the wall  $\xi_0$ , equilibrium energy  $E_e$  ( $e^2/a_0$ ) and equilibrium internuclear distance  $\rho_e$ .**

$U^0$	$\xi_0$	$\rho\xi_0$	$\rho_e$	$V$	$E_e$	$P_{LH}^a$	$P_{GB}^a$
0.25	1.215067	2	1.646	1.353	-0.459762	0.4972 (4)	0.4966 (4)
	1.774098	3	1.691	9.648	-0.529211	0.1270 (4)	0.1275 (4)
	2.238388	4	1.787	26.826	-0.569725	0.3534 (3)	0.3509 (3)
	2.663825	5	1.877	56.230	-0.589308	0.9945 (2)	0.9925 (2)
	3.094378	6	1.939	101.300	-0.597691	0.2749 (2)	0.2747 (2)
	3.547897	7	1.973	165.380	-0.600935	0.7335 (1)	0.7334 (1)
	4.024145	8	1.988	251.678	-0.602084	0.1891 (1)	0.1891 (1)
	$\infty$	$\infty$	1.997	$\infty$	-0.602634	0	0
0.5	1.371742	2	1.458	1.963	-0.338281	0.9624(4)	0.9759 (4)
	1.943005	3	1.544	10.395	-0.474008	0.2300 (4)	0.2311 (4)
	2.375297	4	1.684	27.577	-0.546425	0.6069 (3)	0.6058 (3)
	2.759382	5	1.812	56.850	-0.579916	1.6804 (2)	1.6885 (2)
	3.151260	6	1.904	101.708	-0.594126	0.4673 (2)	0.4681 (2)
	3.578732	7	1.956	165.605	-0.599674	1.2647 (1)	1.2649 (1)
	4.038364	8	1.981	251.728	-0.601667	0.3305 (1)	0.3306 (1)
	$\infty$	$\infty$	1.997	$\infty$	-0.602634	0	0
2.0	1.908397	2	1.048	3.039	0.148000	0.3338 (5)	0.3323 (5)
	2.396166	3	1.252	11.678	-0.292063	0.6098 (4)	0.6304 (4)
	2.711864	4	1.475	28.960	-0.475421	1.4032 (3)	1.3863 (3)
	2.994012	5	1.670	58.156	-0.551691	3.7042 (2)	3.6991 (2)
	3.302146	6	1.817	102.721	-0.583187	1.0372 (2)	1.0397 (2)
	3.661088	7	1.912	166.198	-0.595672	2.8968 (1)	2.8954 (1)
	4.077472	8	1.962	252.041	-0.600301	0.7818 (1)	0.7823 (1)
	$\infty$	$\infty$	1.997	$\infty$	-0.602634	0	0
$\infty$	3.401361	2	0.588	3.831	2.291855	1.7335 (5)	1.8726 (5)
	3.325942	3	0.902	12.857	0.293301	2.0437 (4)	1.9812 (4)
	3.352892	4	1.193	30.534	-0.271120	3.8055 (3)	3.8919 (3)
	3.448276	5	1.450	59.950	-0.472430	9.3113 (2)	9.1670 (2)
	3.614458	6	1.660	104.444	-0.551622	2.5940 (2)	2.5936 (2)
	3.856749	7	1.815	167.522	-0.583451	7.5543 (1)	7.5850 (1)
	4.184100	8	1.912	252.776	-0.595851	2.1712 (1)	2.1728 (1)
	$\infty$	$\infty$	1.997	$\infty$	-0.602634	0	0

<sup>a</sup> Numbers in parenthesis indicate the power of 10 to be multiplied by the first factor.



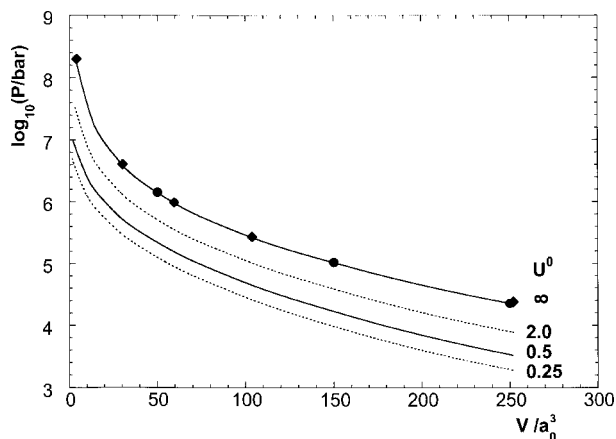
The corresponding equilibrium values of the internuclear distance and total energy ( $\rho_e, E_e$ ) are also shown. For the free molecule in its ground state we have calculated the equilibrium internuclear distance ( $R_e = \rho_e a_0 = 1.997a_0$ ) and the corresponding electronic energy to an accuracy of  $10^{-12}$  hartrees ( $\varepsilon_e = -1.102634617182$  hartrees), whereas the electronic energy for  $R = \rho a_0 = 2.0a_0$  becomes  $s = -1.10263421449$  hartrees. These values can be compared with other exact calculations ( $\varepsilon = -1.102634214$  hartrees) [37] and recent Hartree-Fock calculations using distributed 1s-gaussian basis sets ( $\varepsilon_e = -1.1026338$  hartrees) [38] for the same internuclear distance. Figure 1 presents a sample of the changes of the energy curves as the potential barrier  $U^0$  and the major axis of the box change. Here, also the values of  $\rho$  and  $E$  were changed to define the points of the energy curve for the molecule confined in boxes with a common value of their major axis  $\rho\xi_0$  in the range from 2 to  $\infty$ . In Figure 1(a) the energy curve of the nonconfined molecule, is included as a point of reference. The energy curves for the increasing values of  $U^0$  are shown in the sequence of Figures 1(b)–1(e). In each one, the energy curves for confining boxes with a major axis differing by one unit can be distinguished. For each value of  $U^0$ , the energy curves are ordered according to the size of the box, the larger the size the lower the curve. In particular, as  $\rho\xi_0$  increases the values of  $R_e$  increase and those of  $E_e$  become more negative; and in the limit of  $\rho\xi_0 \rightarrow \infty$ , the curves and their minima tend to the curve and its minimum for the nonconfined molecule. On the other hand, as the values of  $U^0$  increase, the distinction between the energy curves for the respective boxes becomes more noticeable. Now, for each box, in going from Figure 1(b) to Figure 1(e), the values of  $R_e$  decrease and of  $E_e$  increase and may even become positive, reflecting the increasing confining effect of the barrier as its height grows.

The limit of  $U^0 = \infty$  corresponds to the model of the box with impenetrable walls [27–31] and it lends itself to a direct comparison with the results of LeSar and Herschbach [30]. Unfortunately the results reported by Gorecki and Byers-Brown [31] are not given numerically, hence a meaningful comparison cannot be made. The points of our curves in Figure 1(e) are systematically below the corresponding ones in [30], including lower values of both  $R_e$  and  $E_e$ . This is directly explained upon recognizing that their work is based on a variational Coolidge-type wave function and ours is an exact one. These differences are reflected also in some of the other

molecular properties, as commented on in the following paragraphs.

Table II presents the numerical values of  $\rho_e$  and  $E_e$  for the states with  $m = 0, 1$ , and 2, for a box with  $\rho\xi_0 = 5$  and different values of  $U^0$ . The reader can verify that the data for the excited states show the same trend as the ones for the ground state. Also, if the barrier is low enough ( $U^0 \leq 0.5$ ) and the angular excitation large enough ( $m \geq 2$ ), the states are no longer bound.

Table III contains the numerical values of the potential barrier  $U^0$ , geometrical parameters of each box, like its spheroidal coordinate  $\xi_0$ , major axis  $\rho\xi_0$ , equilibrium internuclear distance  $\rho_e$ , volume  $V$ , equilibrium energy  $E_e$ , and the pressure on the molecule evaluated a la LeSar and Herschbach, Eq. (29), and a la Gorecki and Byers-Brown, Eq. (30). Since the pressure is evaluated as the derivative of the molecular energy, with respect to  $\rho\xi_0$  in Eq. (29) and with respect to  $\xi_0$  in Eq. (30), at the equilibrium configuration  $\rho = \rho_e$ , some of the trends of the equilibrium energy  $E_e$  for changing values of the potential barrier  $U^0$  and size of the box become also trends for the pressure. For a fixed value of  $U^0$ , the pressure decreases as the size of the box increases. For each box with a fixed major axis  $\rho\xi_0$ , the pressure increases as the potential barrier increases. The differences between the values of the pressure evaluated according to Eqs. (29) and (30) are negligible for large boxes and any value of  $U^0$ , and increase for smaller boxes and increasing values of  $U^0$ , remaining below ten percent. The values



**FIGURE 2.** Semilogarithmic plot of pressure—volume relationships  $P/\text{bar}$  versus  $V/a_0^3$  for  $\text{H}_2^+$  molecule in equilibrium configuration and confined by barriers with  $U^0 = 0.25, 0.5, 2$ , and  $\infty$ .  $\blacklozenge$  and  $\bullet$  represent values from [30] and [31], respectively.

TABLE IV

Numerical values of the Dunham parameters for the  $\text{H}_2^+$  molecule confined by barriers of different heights ( $U^0$ ) in boxes of different sizes ( $\rho\xi_0$ ). Also shown, the rotational constant ( $B_e$ ), harmonic frequency ( $\omega_e$ ), anharmonicity constant ( $\omega_e x_e$ ), and Raman frequency ( $\omega_R$ ), all in  $\text{cm}^{-1}$ . For  $U^0 = \infty$ , the corresponding values from [30] are shown in parenthesis  $A_0$  is given in hartrees.  $A_1$  and  $A_2$  are dimensionless.

$U^0$	$\rho\xi_0$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$B_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_R$
0.25	2	0.3386	-1.4756	1.7154	44.2	3622.6	66.7	3489.3
	3	0.3384	-1.4618	1.6466	41.8	3525.2	64.3	3396.7
	4	0.3043	-1.4541	1.6909	37.5	3162.7	53.5	3055.7
	5	0.2650	-1.5089	1.8125	33.9	2809.6	52.6	2704.3
	6	0.2357	-1.5660	1.9475	31.8	2564.7	52.3	2458.1
	7	0.2190	-1.6656	2.0420	30.7	2430.4	65.7	2299.0
	8	0.2109	-1.7215	2.0920	30.3	2367.2	73.2	2220.8
	$\infty$	0.2053	-1.7363	2.1329	30.0	2324.3	73.5	2177.2
0.5	2	0.4438	-1.3915	1.5317	56.3	4681.6	75.0	4531.7
	3	0.4300	-1.2858	1.4584	50.2	4351.9	45.8	4260.4
	4	0.3657	-1.3311	1.5314	42.2	3680.3	43.2	3593.8
	5	0.3008	-1.3571	1.7474	36.4	3099.4	30.3	3038.9
	6	0.2551	-1.4660	1.8505	32.9	2716.9	41.3	2634.2
	7	0.2281	-1.6036	1.9862	31.2	2500.9	57.6	2385.8
	8	0.2148	-1.6918	2.0662	30.5	2396.3	69.1	2258.2
	$\infty$	0.2053	-1.7363	2.1329	30.0	2324.3	73.5	2177.2
2.0	2	0.8749	-1.0911	1.1261	108.8	9142.7	59.1	9024.5
	3	0.7015	-1.0262	1.1634	76.3	6855.7	17.5	6820.7
	4	0.5227	-1.1145	1.2912	55.0	5024.2	21.6	4981.0
	5	0.3918	-1.2018	1.4627	42.9	3841.0	23.1	3794.8
	6	0.3050	-1.3112	1.6633	36.2	3112.5	26.4	3059.8
	7	0.2531	-1.4608	1.8556	32.7	2694.9	39.8	2615.3
	8	0.2259	-1.6124	1.9974	31.1	2481.8	58.3	2365.1
	$\infty$	0.2053	-1.7363	2.1329	30.0	2324.3	73.5	2177.2
$\infty$	2	2.2321 (2.4941)	-1.2899 (-0.6111)	0.8477 (0.5661)	349.3 (330.8)	26162.6 (26915)	645.6 (-48)	24871.5 (27011)
	3	1.2611 (1.3973)	-0.6660 (-0.7542)	0.9624 (0.8511)	146.7 (136.27)	12745.7 (12929)	-89.8 (-28)	12925.3 (12985)
	4	0.8116 (0.8942)	-0.9737 (-0.8816)	1.0975 (1.0825)	84.1 (76.68)	7741.1 (7759)	11.1 (-12)	7718.9 (7783)
	5	0.5581 (0.6181)	-1.0078 (-0.9400)	1.2559 (1.4842)	56.9 (51.87)	5278.7 (5305)	1.2 (-28)	5276.4 (5361)
	6	0.4035 (0.4663)	-1.1562 (-0.9556)	1.4379 (0.5941)	43.4 (39.88)	3919.9 (4041)	15.2 (33)	3889.0 (3975)
	7	0.3085 (0.3657)	-1.2911 (-1.1879)	1.6528 (1.2146)	36.3 (34.00)	3134.4 (3304)	23.4 (28)	3087.5 (3248)
	8	0.2537 (0.3234)	-1.4523 (-1.3230)	1.8542 (0.8320)	32.7 (31.26)	2698.4 (2979)	38.4 (63)	2621.7 (2853)
	$\infty$	0.2053 (0.2677)	-1.7363 (-1.5582)	2.1329 (1.7152)	30.0 (29.08)	2324.3 (2614)	73.5 (57)	2177.2 (2500)

**TABLE V**

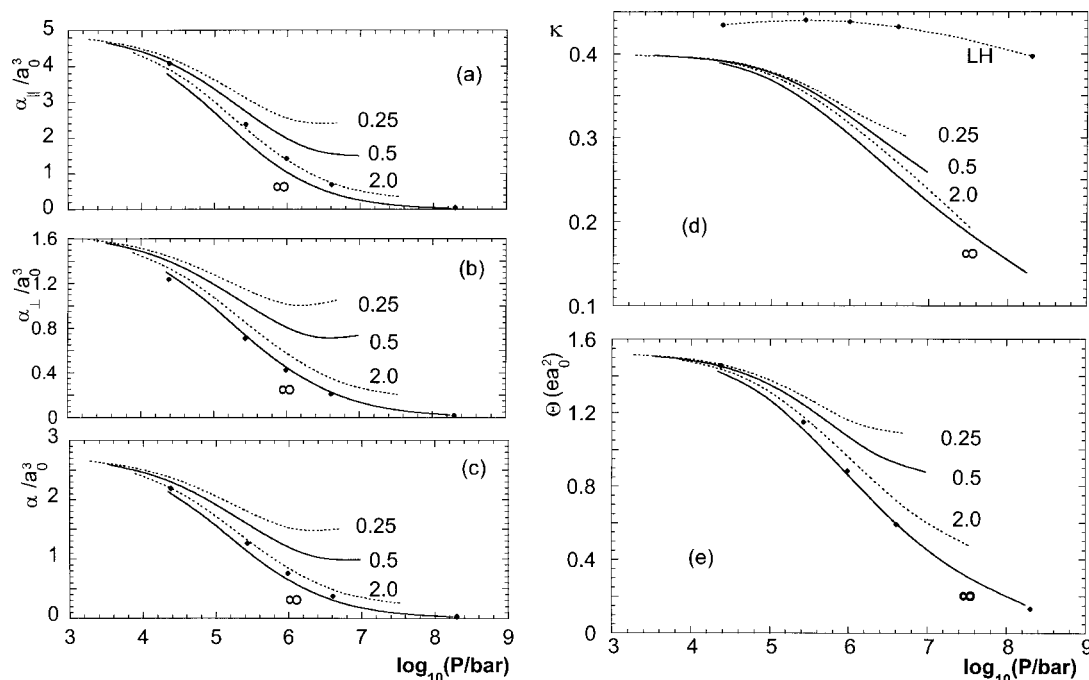
Numerical results for the box-size dependence of the  $\text{H}_2^+$  longitudinal ( $\alpha_{\parallel}$ ), transverse ( $\alpha_{\perp}$ ) and average ( $\alpha$ ) polarizabilities in units of  $a_0^3$ , as well as the anisotropy ( $\kappa$ ) and quadrupole moment  $\Theta(ea_0^2)$  for different barrier height parameters  $U^0$ .

$U^0$	$\rho\xi_0$	$\alpha_{\parallel}$	$\alpha_{\perp}$	$\alpha$	$\kappa$	$\Theta$
0.25	2	2.418418	1.052418	1.507751	0.301995	1.089281
	3	2.484486	1.007125	1.499579	0.328395	1.142691
	4	2.970483	1.114707	1.733299	0.356887	1.262189
	5	3.608744	1.277681	2.054702	0.378167	1.376766
	6	4.177618	1.428918	2.345151	0.390693	1.456121
	7	4.555409	1.534368	2.541382	0.396246	1.497568
	8	4.759136	1.594213	2.649187	0.398226	1.515660
	$\infty$	4.918180	1.644148	2.735492	0.398957	1.526473
0.5	2	1.502110	0.734111	0.990110	0.258557	0.878008
	3	1.659874	0.725896	1.037222	0.300154	0.973097
	4	2.238637	0.882554	1.334581	0.338704	1.138344
	5	3.022670	1.101003	1.741559	0.367806	1.298175
	6	3.780079	1.310938	2.133985	0.385685	1.413364
	7	4.334735	1.467586	2.423302	0.394386	1.478412
	8	4.655276	1.561641	2.592853	0.397713	1.508321
	$\infty$	4.918180	1.644148	2.735492	0.398957	1.526473
2.0	2	0.355717	0.206845	0.256469	0.193489	0.478368
	3	0.625727	0.308210	0.414049	0.255620	0.665280
	4	1.186845	0.511776	0.736799	0.305406	0.899616
	5	2.012793	0.780471	1.191245	0.344827	1.125937
	6	2.963412	1.065302	1.698006	0.372615	1.307319
	7	3.805784	1.309073	2.141310	0.388658	1.425077
	8	4.376708	1.476003	2.442905	0.395800	1.485904
	$\infty$	4.918180	1.644148	2.735492	0.398957	1.526473
$\infty$	2	0.031998	0.021564	0.025042	0.138887	0.155097
	3	0.158429	0.090445	0.113107	0.200353	0.358686
	4	0.476698	0.234747	0.315397	0.255711	0.607710
	5	1.070265	0.461576	0.664472	0.305350	0.873335
	6	1.934183	0.749521	1.144408	0.345058	1.115555
	7	2.923839	1.049882	1.674534	0.373031	1.304807
	8	3.794213	1.303753	2.133907	0.389030	1.425489
	$\infty$	4.918180	1.644148	2.735492	0.398957	1.526473

of the pressure evaluated from Eq. (29) neglecting the second term in the denominator, as done in [30], are systematically smaller than the ones reported here, with the same trends as in the previous sentence, but can become above ten percent. Also, we note a slower variation of the equilibrium internuclear distance  $\rho_e$  with pressure than the variational calculations of [30], consistent with the observed behavior in [31]. Figure 2 displays the variations of the pressure from Eq. (29) with the volume of the confining box, for different barriers, illustrating graphically the above-mentioned trends. For

$U^0 = \infty$  the corresponding values reported in [30] and [31] are represented with diamonds and circles, respectively, exhibiting an overall good agreement.

Table IV shows the numerical values of the Dunham parameters of the energy curves, Eq. (31), for the molecule confined by barriers of different heights  $U^0$  in boxes of different sizes, as well as the corresponding spectroscopic parameters. For each value of  $U^0$ , the parameters tend to the respective values for the free molecule as the size of the box increases. It is worth noticing that the experimental value reported for  $A_0 = 0.2055$  hartrees [39] com-



**FIGURE 3.** Pressure dependence of the (a) longitudinal and (b) transverse components of the polarizability together with (c) its average value, (d) anisotropy and (e) quadrupole moment for the  $\text{H}_2^+$  molecule confined by barriers with  $U^0 = 0.25, 0.5, 2,$  and  $\infty$ .

pares quite satisfactorily with our estimated value  $A_0 = 0.2053$  hartrees, in contrast with the values reported by [30] ( $A_0 = 0.2677$  hartrees,  $P = 0$ ) and by [31] ( $A_0 = 0.2209$  hartrees at  $P = 5$  kbar,  $U^0 = \infty$ ;  $A_0 = 0.2131$  hartrees at  $P = 2.5$  kbar,  $U^0 = 0$ ). As  $U^0$  increases and the size of the box decreases the parameters become increasingly different from those of the free molecule, reflecting the behavior of the respective energy curves, already discussed in connection with Figure (1). For  $U^0 = \infty$ , the table includes in parenthesis the corresponding values reported in [30], and the differences are immediately apparent. These differences are not surprising since they originate in the differences between the respective energy curves, also discussed specifically with reference to Figure 1(e).

Table V gives the numerical results for the longitudinal, transverse and average polarizabilities and anisotropy, as well as the quadrupole moment of the confined molecule. These properties are illustrated in Figures 3(a)–3(e) as functions of the pressure on the molecule for the different barrier heights  $U^0$ . All these values decrease as the pressure increases, the decreasing being more noticeable for larger values of  $U^0$ . The values reported in [30] are incorporated

in the figures through the diamonds for a direct comparison with the case of impenetrable walls. The differences for the longitudinal polarizability are quite noticeable, Figure 3(a), while those for the transverse polarizability are just slightly manifested only at lower pressures, Figure 3(b). These differences incorporated in the average polarizability, Figure 3(c), are also appreciable. The same differences when combined in the anisotropy lead to even greater differences, Figure 3(d). The quadrupole moment shows small differences only at lower pressures. All of these differences can also be understood on the basis of the variational character of the wave functions used in [30]. Gorecki and Byers-Brown [31] had already pointed out some of the differences of their values of  $\alpha_{\parallel}$  and  $\kappa$  compared with those of [30].

In conclusion, the ground-state electronic and vibrational properties of the hydrogen molecular ion confined inside spheroidal boxes with penetrable walls has been evaluated exactly and compared with the variational results of [30] for the case of impenetrable boxes and the boundary perturbation method results of [31] for a small barrier height. Additional results for other barrier heights have

been included to illustrate the extra flexibility of the model, allowing interpolation between the limits of the free and fully confined molecule.

---

## References

- Hemley, R. J. *Ann Rev Phys Chem* 2000, 51, 763.
- Ceperley, D. M.; Adler, B. *Science* 1986, 231, 555.
- Ceperley, D. M.; Adler, B. *Phys Rev* 1987, 36, 2092.
- Lenosky, T. J.; Kress, I. D.; Collins, L. A.; Kwon, I. *Phys Rev B* 1997, 55, 11907.
- Chakravarty, S.; Rose, J. H.; Wood, D.; Ashcroft, N. W. *Phys Rev B* 1981, 24, 1624.
- Ashcroft, N. W. *Phys Rev B* 1990, 41, 10963.
- Katsnelson, M. I.; Sinko, G. V.; Smirnov, N. A.; Trefilov, A. V.; Khromov, K. Yu. *Phys Rev B* 2000, 61, 14420.
- Jaskolski, W. *Physics Reports* 1996, 271, 1.
- Froman, P. O.; Yngve, S.; Froman, N. *J Math Phys* 1987, 28, 1813.
- Bader, R. F. W.; Austen, M. A. *J Chem Phys* 1997, 107, 4271.
- Varshni, Y. P. *J Phys B At Mol Opt Phys* 1997, 30, L589; 1998, 31, 2849.
- Garza, J.; Vargas, R.; Vela, A. *Phys Rev E* 1998, 58, 3949.
- Connerade, J. P.; Dolmatov, V. K.; Lakshmi, P. A.; Manson, S. T. *J Phys B At Mol Opt Phys* 1999, 32, L239.
- Connerade, J. P.; Kengkan, P.; Lakshmi, P. A.; Semaoune, R. *J Phys B At Mol Opt Phys* 2000, 33, L847.
- Connerade, J. P.; Dolmatov, V. K.; Lakshmi, P. A. *J Phys B At Mol Opt Phys* 2000, 33, 251.
- Shi, T. Y.; Qiao, H. X.; Li, B. W. *J Phys B At Mol Opt Phys* 2000, 33, L349.
- Corella-Madueno, A.; Rosas, R. A.; Marin, J. L.; Riera, R. *Int J Quantum Chem* 2000, 77, 509.
- Dutt, R.; Mukherjee, A.; Varshni, Y. P. *Phys Lett A* 2001, 280, 318.
- March, N. H.; Tosi, M. P. *Nuovo Cimento D* 1996, 18, 106.
- Cruz, S. A.; Soullard, J.; Gamaly, E. G. *Phys Rev A* 1999, 60, 2207.
- Sen, K. D.; Garza, J.; Vargas, R.; Vela, A. *Chem Phys Lett* 2000, 325, 29.
- Sabin, P. B.; Sabin, J. R. *Int J Quantum Chem* 2001, 82, 277.
- Connerade, J. P.; Semaoune, R. *J Phys B At Mol Opt Phys* 2000, 33, 3467.
- Krahmer, D. S.; Schleich, W. P.; Yakovlev, V. P. *J Phys A Math Gen* 1998, 31, 4493.
- Serna-Salazar, J. D.; Mahecha-Gomez, J. *Phys Chem Chem Phys* 2000, 2, 4061.
- Planelles, J.; Zicovich-Wilson, C.; Jaskolski, W.; Corma, A. *Int J Quantum Chem* 1996, 60, 971.
- Cottrell, T. L. *Trans Faraday Soc* 1951, 47, 337.
- Singh, K. K. *Physica* 1964, 30, 211.
- Ley-Koo, E.; Cruz, S. A. *J Chem Phys* 1981, 74, 4603.
- LeSar, R.; Herschbach, D. R. *J Phys Chem* 1981, 85, 2798; 1983, 87, 5202.
- Gorecki, J.; Byers-Brown, W. *J Chem Phys* 1988, 89, 2138.
- James, H. M. *J Chem Phys* 1935, 3, 9.
- James, H. M.; Coolidge, A. S. *J Chem Phys* 1933, 1, 825.
- Jaffé, G. *Z Physik* 1934, 87, 535.
- Hunter, G.; Pritchard, H. O. *J Chem Phys* 1967, 46, 2146.
- Kirkwood, J. G. *Phys Z* 1932, 33, 57.
- Power, J. D. *Trans R Soc* 1973, 274, 664.
- Moncrieff, D.; Wilson, S. *Mol Phys* 1994, 80, 523.
- Radzig, A. A.; Smirnov, B. M. *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*; Springer: Berlin, 1985.

# PUBLICACIONES

- *The Hydrogen Atom in a Semi-Infinite Space Limited by Hyperboloidal Boundary*, E. Ley-Koo and S. Mateos-Cortés, *International Journal of Quantum Chemistry*, **46**, 609-622 (1993)
- *The Hydrogen Atom in a Semi-Infinite Space Limited by a Conical Boundary*, E. Ley-Koo and S. Mateos-Cortés, *American Journal of Physics*, **61**, 246-249 (1993)
- *Vibrational Levels and Franck-Condon Factors of Diatomic Molecules Via Morse Potentials in a Box*, E. Ley-Koo, S. Mateos-Cortés and G. Villa-Torres, *International Journal of Quantum Chemistry*, **56**, 175-186 (1995)
- *Vibrational-Rotational Levels and Franck-Condon Factors of Diatomic Molecules Via Morse Potentials in a Box*, E. Ley-Koo, S. Mateos-Cortés and G. Villa-Torres, *International Journal of Quantum Chemistry*, **58**, 23-28 (1996)
- *Vibrational-Rotational Analysis of the Hulthén Potential Using Hydrogenic Eigenfunction Bases*, V. C. Aguilera-Navarro, E. Ley-Koo and S. Mateos-Cortés, *Revista Mexicana de Física*, **43(4)**, 413-419 (1998)
- *Vibrational-Rotational Structure of Supersingular plus Coulomb Potential  $\frac{A}{r^4} - \frac{Z}{r}$* , V. C. Aguilera-Navarro, E. Ley-Koo and S. Mateos-Cortés, *International Journal of Theoretical Physics*, **40(10)**, 1809-1816 (2001)
- *Hydrogen Molecular Ion Inside Penetrable Prolate Spheroidal Boxes: Electronic and Vibrational Properties*, S. Mateos-Cortés, E. Ley-Koo and S. A. Cruz, *International Journal of Quantum Chemistry*, **86**, 376-389 (2002)