

**Aproximaciones electrostáticas para
cadenas moleculares hidrogenoides de
1 y 2 electrones en campos
magnéticos intensos**

Adrián Mauricio Escobar Ruiz

Posgrado en Ciencias (Física), UNAM
México

TESIS DE MAESTRIA

Dirección

Dr. Juan Carlos López Vieyra

Comité Tutorial

Dr. Alexander Turbiner Rosenbaum

Dr. Julio Javier Martinell Benito

Enero 2010



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.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a cada uno de los miembros del comité de sinodales

- Dr. Juan Carlos López Vieyra
- Dr. Alexander Turbiner Rosenbaum
- Dr. Rubén Santamaría Ortiz
- Dr. Enrique López Moreno
- Dr. Horacio Martínez Valencia

y al

- Dr. Eugenio Ley Koo

por sus múltiples comentarios que sin duda mejoraron el presente estudio.

Deseo agradecer de manera muy especial al Director de Tesis,
el *Dr. Juan Carlos López Vieyra*.

Su valiosa asesoría todo el tiempo bajo la lupa de una crítica profesional son prueba de una tutoría ejemplar que mantuvo a lo largo de estos años y que no cesó en ningún momento.

Gracias a las discusiones que sostuvimos, mis dudas se aclaraban para dar paso a nuevas preguntas o dando origen a nuevos enfoques.

Su siempre interés, extraordinaria calidad y apoyo en todas mis actividades académicas fueron una constante y reconfortante motivación.

Un profundo agradecimiento al *Dr. Alexander Turbiner Rosenbaum*,
autor fundamental en la motivación y elaboración de la Tesis.
Su indiscutible talento e impecable profesionalismo, como lo exhibe a través
de los seminarios que imparte y que tuve la oportunidad de asistir,
han sido sin duda una invaluable guía en mi formación académica.

Su intervención para realizar una estancia académica
en el extranjero permitió establecer nuevos
e interesantes retos en futuros trabajos de investigación.

Estas líneas son solo una muestra insuficiente
de admiración y agradecimiento.

También un sincero agradecimiento al *Mtro. Horacio Olivares Pilon*
por su valiosa ayuda en la introducción de los programas
computacionales (proporcionados por el Dr. Juan Carlos López Vieyra y el
Dr. Alexander Turbiner Rosenbaum) empleados en el
desarrollo de la Tesis.

A mi padre *Abundio Escobar Zavala* por su infinito amor de cada segundo, de cada año.... y por siempre. Inclusive tuyo es este modesto logro y no mío.

A mi madre y hermano, que sea un aliento para seguir mejorando.

A mi tía *Dora* por toda su ayuda y cariño.

A *Lore*, por todas aquellas cosas para las que no bastarían veinte hojas.
A que agregar mas palabras.....te amo

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Movimiento de un electrón en un campo magnético homogéneo y constante.	3
1.1.1. Escalas Naturales de los Campos Magnéticos	6
1.2. Objetivo	8
2. Método Variacional	9
2.1. El Método Variacional	9
2.2. Cálculos Variacionales de Turbiner et al.	13
2.2.1. Cadenas moleculares de un electrón en campos magnéticos intensos	13
2.2.2. Cadenas moleculares de dos electrones en campos magnéticos intensos	18
3. Cadenas de protones con un electrón: aproximación electrostática	23
3.1. El ion molecular H_2^+	23
3.1.1. Introducción	23
3.1.2. Modelo electrostático de cargas puntuales	26
3.1.3. Resultados y discusión	34
3.2. El ion molecular H_3^{2+}	44
3.2.1. Introducción	44
3.2.2. Modelo electrostático de cargas puntuales	46
3.2.3. Resultados y discusión	53
3.3. El ion molecular H_4^{3+}	64
3.3.1. Introducción	64
3.3.2. Modelo electrostático de cargas puntuales	67
3.3.3. Resultados y discusión	74

4. Cadenas de protones con 2 electrones	87
4.1. La molécula H_2	87
4.1.1. Introducción	87
4.1.2. Modelo electrostático de cargas puntuales y un cilindro cargado	90
4.1.3. Resultados	97
4.2. La molécula H_3^+	106
4.2.1. Introducción	106
4.2.2. Modelo electrostático de cargas puntuales y un cilindro cargado	107
4.2.3. Resultados	115
4.3. El ion molecular H_4^{2+}	125
4.3.1. Introducción	125
4.3.2. Modelo electrostático de cargas puntuales y un cilindro cargado	127
4.3.3. Resultados	134
5. Conclusiones	145
A. Orbitales de Landau	147
B. Resultados variacionales del sistema H_4^{3+}	153
C. Unidades Atómicas	173

Capítulo 1

Introducción

Desde su descubrimiento, el efecto causado por una barra de imán (o mejor dicho por un pedazo de magnetita) sobre metales colocados en la vecindad de ésta barra, causó gran curiosidad e interés. En la actualidad, y después de grandes esfuerzos para entender su origen y efectos, el estudio de campos magnéticos es una área de investigación que ha dejado atrás, por lo menos hasta ciertos regímenes, los límites imaginables impuestos al valor de la intensidad del campo magnético, llegando inclusive a alcanzar, de manera experimental, intensidades cercanas a 10^6 Gauss [1], esto es un millón de veces mas intensos que el campo magnético terrestre.

Resulta sorprendente, pero en la naturaleza se encuentran campos magnéticos con intensidades aun mayores. Para ser específicos, desde el descubrimiento de los pulsares en 1967, identificados posteriormente como estrellas de neutrones, se encontró que su campo magnético se encuentra entre $10^{12}\text{G} - 10^{13}\text{G}$. Estos campos magnéticos hacen que la estrella de neutrones se comporte como un faro de luz. Esto sucede ya que a poca distancia de la superficie de la estrella algunos electrones son atrapados por el campo magnético generando ondas de radio. Estas ondas de radio tienen una dirección determinada por el campo magnético, dentro de un haz. Este haz de ondas de radio gira junto con la estrella. Las estrellas de neutrones que tienen una posición tal que el haz de luz apunte directamente hacia la Tierra hacen que nosotros veamos una pulsación. Esto sucede ya que cuando el haz de radiación apunta hacia nosotros, lo detectamos, pero mientras da la vuelta, el haz apunta en otra dirección y no lo vemos; justo como en un faro. Mas aun, recientemente, surgió la posibilidad de que existan campos magnéticos de hasta 10^{16}G , en estrellas de neutrones jóvenes, conocidas como magneta-

res. Desde la primera vez en que fueron detectados en 1979, hasta el 2002, son doce el número de magnetares que han sido localizados en el espacio [2]. El comportamiento de átomos y moléculas en presencia de un campo magnético intenso ha atraído considerablemente la atención durante las últimas décadas (ver, por ejemplo [3], [4], [8] y [9]). Esta atención es motivada tanto por el interés puramente teórico como por posibles aplicaciones prácticas en las áreas de astrofísica y estado sólido. Desde el punto de vista teórico, los estudios darían lugar a la creación de una teoría de átomos y moléculas en campos magnéticos fuertes diferente de la teoría estándar de átomos y moléculas. En la práctica, aun los elementos básicos de tal teoría -el conocimiento de los niveles de energía de los sistemas coulombianos más simples que pueden existir en campos magnéticos intensos- puede ser importante en la interpretación del espectro de radiación de las enanas blancas (donde el campo magnético en su superficie está entre $B \approx 10^6 - 10^9 G$) y las estrellas de neutrones donde el campo magnético de la superficie varía entre $B \approx 10^{12} - 10^{13} G$, llegando inclusive a alcanzar valores de $B \approx 10^{14} - 10^{16} G$ en el caso de los magnetares.

Para ilustrar la magnitud de algunos campos magnéticos en la siguiente tabla se muestran valores de la intensidad del campo magnético producido por diferentes cuerpos.

Fuente	Intensidad
Superficie de la Tierra	0.3 G - 0.6 G
Superficie del Sol	10^2 G
Imán de refrigerador	3×10^3 G
Laboratorio (continuo)	3.3×10^5 G
Laboratorio (pulsos)	6×10^5 G
Laboratorio (explosión)	8.5×10^6 G
Enanas Blancas	10^6 G - 10^9 G
Estrellas de Neutrones	10^{12} G - 10^{13} G
Magnetares	10^{13} G - 10^{16} G

Atmósferas de Estrellas de Neutrones

De manera muy general, dos factores son los que diferencian la atmósfera de una estrella de neutrones y la de una estrella normal: la enorme fuerza de gravedad y los enormes campos magnéticos. La intensidad del campo gravitacional de las estrellas de neutrones es aproximadamente 2×10^{11} veces mayor que el de la Tierra, ocasionando con ello que sus atmósferas sean muy delgadas. Teóricamente se estima que la altura típica de sus atmósferas varía entre 0.1 a 100 cm (Pavlov et al. 1995).

La existencia de medios tan extremos sugirió una investigación profunda del comportamiento de la materia en tales condiciones. Siendo Kadomtsev y Kudryavtsev [5] y Ruderman [6] a principios de los años 70's quienes por primera vez predijeron un comportamiento muy diferente de la materia, así como la existencia de nuevos sistemas moleculares en campos magnéticos intensos.

En esta dirección, se han realizado investigaciones sobre sistemas moleculares multiprotónicos en campos magnéticos intensos. Específicamente en relación con los trabajos sobre cadenas moleculares hidrogenoides de 1 y 2 electrones en campos magnéticos fuertes nos referiremos a resultados obtenidos por Turbiner-López [11] y [12], los cuales han puesto de manifiesto el ya predicho comportamiento inusual de la materia.

1.1. Movimiento de un electrón en un campo magnético homogéneo y constante.

Como parte de la introducción en el estudio de átomos y moléculas en campos magnéticos intensos, en esta sección se repasan algunos conceptos elementales relacionados con el movimiento de un electrón en presencia de un campo magnético constante y homogéneo. Por simplicidad se asume que el campo magnético se orienta a lo largo del eje z , $\mathbf{B} = (0, 0, B)$.

En la mecánica clásica, el movimiento de un electrón sujeto a la acción de un campo magnético constante y homogéneo $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, es una superposición de dos movimientos: a) un movimiento libre a lo largo de la dirección (eje z) del campo magnético \mathbf{B} , b) un movimiento circular en el plano transversal (x, y) a la dirección del campo magnético \mathbf{B} . Como resultado, la trayectoria que describe el electrón es una hélice. La trayectoria del movimiento circular en el plano (x, y) corresponde a una circunferencia de radio R_c (ver Figura 1.1):

$$R_c = \frac{P_{\perp} c}{eB}$$

donde $P_{\perp} = \sqrt{P_x^2 + P_y^2}$ es la componente en el plano (x, y) del momento lineal total del electrón (la componente P_z es la que origina el desplazamiento en la dirección del campo), c la velocidad de la luz, e la carga del electrón y B la intensidad del campo magnético. Al radio R_c se le denomina comúnmente *radio ciclotrónico*.

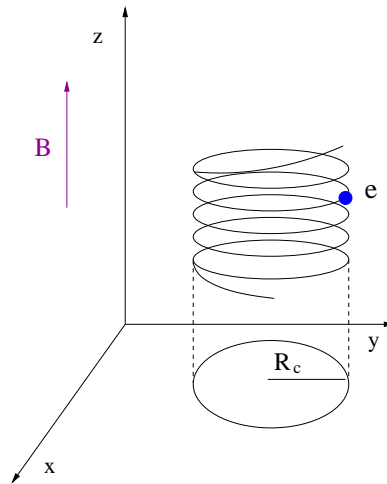


Figura 1.1: Trayectoria helicoidal de un electrón en presencia de un campo magnético uniforme y constante $\mathbf{B} = (0, 0, B)$.

Es posible expresar el radio ciclotrónico R_c en términos de la masa m_e y la energía $E_{\perp} = \frac{P_{\perp}^2}{2m_e}$ asociada al movimiento transversal del electrón:

$$R_c = \frac{c\sqrt{2m_e E_{\perp}}}{eB}.$$

La descripción cuántica de éste sistema (ver Apéndice A) conduce a la cuantización de la energía asociada con el movimiento perpendicular al campo magnético \mathbf{B} :

$$\begin{aligned}
 E_{n,m} &= \hbar w_c \left\{ n + \frac{1}{2} + \frac{m + |m|}{2} \right\} + \frac{P_z^2}{2m_e}, \\
 w_c &= \frac{eB}{m_e c}, \\
 n &= 0, 1, 2, \dots \\
 m &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots
 \end{aligned}$$

donde P_z es la componente del momento en la dirección z . El espectro E_n de energías corresponde al de un oscilador armónico (contribución del movimiento en el plano (x, y)) de frecuencia w_c , denominada *frecuencia ciclotrónica*, mas el de partícula libre (movimiento a lo largo del eje z). El espaciamiento de los niveles de energía asociados con el movimiento transversal esta dado por $\hbar w_c = \frac{\hbar e B}{m_e c}$. Todos los niveles con número cuántico magnético $m \leq 0$ conducen al mismo valor de la energía, por lo que en este caso tenemos que el sistema esta infinitamente degenerado.

La energía del estado base corresponde a $n = 0$, $m = 0$ y $P_z = 0$, y viene dada por $E_0 = \frac{\hbar w_c}{2}$. Es claro que éste valor de la energía no corresponde a una trayectoria (clásica) bien definida, sin embargo veamos cuál es la magnitud del radio ciclotrónico clásico correspondiente a esta energía. Este valor viene dado por¹:

$$R_c = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}},$$

La Figura 1.2 muestra el comportamiento del radio ciclotrónico R_c como función del campo magnético B .

Si se compara el valor de R_c así obtenido, con el radio de Bohr $a_0 = 5.29 \times 10^{-9}$ cm resulta que en la dirección transversal a la del campo magnético, el movimiento del electrón compacta su tamaño entre 6 y 140 veces respecto al movimiento en ausencia de campo magnético.

¹Es posible demostrar que el máximo de la función de probabilidad correspondiente coincide con el radio ciclotrónico.

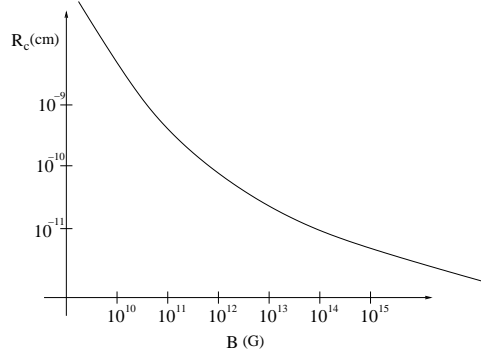


Figura 1.2: Radio ciclotrónico R_c como función del campo magnético B . Considerando la magnitud del campo magnético entre los valores $B = 10^{11} \text{ G} - 4.414 \times 10^{13} \text{ G}$, se tiene que el valor del radio ciclotrónico está entre $R_c = 8.11 \times 10^{-10} \text{ cm} - 3.86 \times 10^{-11} \text{ cm}$.

De lo anterior, resulta que la nube electrónica en los sistemas atómicos adquiere una estructura elongada. En particular, si se tiene una cadena de centros alineados en la dirección paralela al campo magnético, el eje de la estructura electrónica coincidirá con la línea que une dichos centros y es natural suponer que corresponderá a la configuración óptima de menor energía total.

1.1.1. Escalas Naturales de los Campos Magnéticos

El sistema físico que se toma como referencia en la definición de una escala natural con la cual medir campos magnéticos, es el átomo de Hidrógeno. Se considera el valor del campo magnético B para el cual el radio ciclotrónico R_c es igual al radio, a_0 , de Bohr.

$$R_c = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB_0}} = a_0,$$

$$\Rightarrow B_0 = \frac{\hbar c}{ea_0^2} \cong 2.3505 \times 10^9 \text{ G} = 2.3505 \times 10^5 \text{ Teslas}.$$

De hecho la expresión anterior define la unidad atómica de campo magnético, cuya intensidad es 3 órdenes de magnitud mayor comparada con la máxima

intensidad de campo magnético que se ha logrado alcanzar experimentalmente, esta es la razón por la cual al trabajar con campos magnéticos del orden de unidades atómicas (a.u.) se habla de campos magnéticos intensos. Sin embargo es importante mencionar que la gran mayoría de autores han optado por utilizar $B_0 = 2.35 \times 10^9$ G como la unidad atómica para el campo magnético. Esto por supuesto debe tomarse en cuenta cuando se realicen comparaciones entre los cálculos realizados por diferentes autores. Para llevar a cabo cálculos numéricos se define la cantidad adimensional $\gamma = \frac{B}{B_0}$ con B_0 el factor de conversión para el campo magnético entre el sistema de unidades atómicas y el sistema *cgs* (en donde la unidad de campo magnético es el Gauss). Este trabajo se apegará a esta convención y se usará $B_0 = 2.35 \times 10^9$ G.

1.2. Objetivo

Como se mencionó, existen estudios precisos realizados por Turbiner et al. para sistemas multiprotónicos (en particular cadenas hidrogenoides) de 1 y 2 electrones en campos magnéticos intensos, en su mayoría restringidos al dominio de aplicabilidad de la teoría no relativista dentro de lo que comunmente se conoce con el nombre de límite de Schwinger².

$$B_{Schwinger} = \frac{m^2 c^3}{\hbar e} \cong 4.414 \times 10^{13} \text{G}$$

Sin embargo, existen trabajos [10] en donde se muestra que las correcciones relativistas comienzan a ser importantes para campos magnéticos mayores a $B \sim 10^{32} \text{G}$, es decir, alrededor de 19 órdenes de magnitud mas grande que el límite de Schwinger. El objetivo de esta tesis será realizar, en base a los resultados cuánticos obtenidos por Turbiner et al., aproximaciones basadas en modelos electrostáticos que permitan describir las propiedades básicas (Energía de amarre, configuración de equilibrio) del estado base de los sistemas moleculares de 1 electrón H_2^+ , H_3^{2+} , H_4^{3+} y de los sistemas moleculares de 2 electrones H_2 , H_3^+ , H_4^{2+} en campos magnéticos intensos. En relación con los sistemas de 1 electrón H_2^+ , H_3^{2+} y H_4^{3+} , los modelos electrostáticos ofrecen una descripción adecuada tanto cualitativa como cuantitativamente. Para los sistemas de 2 electrones H_2 , H_3^+ y H_4^{2+} , el modelo que se propone es un modelo principalmente fenomenológico y no pretende reproducir con toda precisión el valor numérico de las magnitudes físicas relevantes.

²Para obtener éste límite, se busca que el espaciamiento en los niveles de energía de los estados del electrón en un campo magnético (orbitales de Landau) no exceda el valor de la energía necesaria para la creación de un electrón. Estamos igualando cantidades físicas equivalentes, en este caso la energía ciclotrónica del electrón con el equivalente en energía de la masa en reposo del electrón. El que se tome solo la energía necesaria para la creación de una partícula y no del par e^-e^+ , asegura que nos encontramos en un dominio en el cual la ecuación de Schrödinger es aun aplicable.

Capítulo 2

Método Variacional

A nivel cuántico, existe un número reducido de potenciales para los cuales la ecuación de Schrödinger posee soluciones exactas, es decir, en su mayoría los problemas cuánticos no tienen solución exacta, ya sea analítica o gráfica. De ahí la necesidad de recurrir a los denominados métodos aproximados, y la elección entre uno y otro método se basa en las características de cada sistema. En particular, los métodos perturbativos no son adecuados para el estudio de sistemas moleculares en presencia de campos magnéticos intensos. El método perturbativo parte del conocimiento previo de las soluciones exactas del espectro y eigenfunciones de cierto Hamiltoniano \hat{H}_0 , al que se le agrega un potencial perturbativo con el cual se reproduce el potencial original. La convergencia de las soluciones que ofrece este método aproximado impone que el potencial perturbativo debe ser tal que no modifique considerablemente el espectro del Hamiltoniano soluble \hat{H}_0 . Como se vio en la introducción, éste no es nuestro caso, ya que la misma estructura de los sistemas moleculares se ve modificada, y la sola presencia de estos campos magnéticos tan intensos hacen posible incluso la existencia de moléculas nuevas que en ausencia de campo magnético no podrían existir.

2.1. El Método Variacional

Para un sistema físico descrito por el Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$, es posible construir el funcional

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{r}}, \quad (2.1)$$

en donde $\psi = \psi(\vec{r})$ corresponde a las llamadas funciones de onda, las cuales, son funciones de cuadrado integrable (normalizables) (en el caso de los estados ligados del sistema), esto es $\int \psi^* \psi d\mathbf{r} = 1$, y para el cual se esta interesado en encontrar el mínimo condicionado por $\int \psi \psi^* d\mathbf{r} - 1 = 0$. Para ello se utiliza el método de multiplicadores de Lagrange, que establece que en un punto crítico, existe una constante λ tal que

$$\delta \int \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi d\mathbf{r} + \lambda \delta \left(\int \psi^* \psi d\mathbf{r} - 1 \right) = 0,$$

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

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

de donde aplicando la variación sobre ψ^* se obtiene la ecuación de Schrödinger $\hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi$, mientras que si la variación es sobre ψ y considerando la Hermiticidad de $\hat{\mathcal{H}}$ se obtiene la ecuación compleja conjugada $\hat{\mathcal{H}}\psi^* = E\psi^*$. Así, la energía resulta ser un multiplicador de Lagrange, y ψ la función de onda que da el *mínimo* del funcional (2.1), corresponde a la función de mínima energía (estado base) ψ_0 . Reformulando lo anterior, se enuncia el siguiente teorema [16]:

Teorema Sea $\hat{\mathcal{H}}$ el Hamiltoniano de un sistema, entonces el funcional de energía

$$\mathcal{E}(\psi) = \frac{\int \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{r}}, \quad (2.2)$$

es minimizado cuando ψ es la eigenfunción del estado base de la ecuación de Schrödinger.

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

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_n = E_n\psi_n,$$

la función ψ puede ser escrita como una combinación lineal de las eigenfunciones de $\hat{\mathcal{H}}$, esto es

$$\psi = \sum_n C_n \psi_n. \quad (2.3)$$

Desarrollando (2.2) a partir de (2.3) se obtiene

$$\begin{aligned}
 \int \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi d\mathbf{r} &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m \int \psi_n^* \hat{\mathcal{H}} \psi_m d\mathbf{r}, \\
 &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m E_m \int \psi_n^* \psi_m d\mathbf{r}, \\
 &= \sum_n |C_n|^2 E_n,
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Ahora ordenando los eigenvalores de energía, esto es $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$, se tiene que $(E_n - E_0) \geq 0$ por lo que (2.4) se escribe como

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

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

$$\int \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi \geq E_0, \tag{2.5}$$

es decir la igualdad se cumple solo si ψ es la eigenfunción del estado de menor energía, es decir ψ_0 , la función de onda del estado base. ■

En la práctica, al aplicar éste método de aproximación a un problema concreto, lo que se hace es tomar funciones en principio arbitrarias, que llamaremos funciones de prueba, $\psi_p = \psi_p(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots)$ que dependan de ciertos parámetros $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ ¹.

De este modo el valor de la energía depende de los valores que toman estos parámetros, y se define la energía variacional como

$$E_{var}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots) = \frac{\int \psi_p^* \hat{\mathcal{H}} \psi_p d\mathbf{r}}{\int \psi_p^* \psi_p d\mathbf{r}}. \tag{2.6}$$

Lo que resta es obtener el valor mínimo de E_{var} como función de los parámetros, pues el valor obtenido será siempre mayor, y en el mejor de los casos igual al valor exacto de la energía del estado base, es decir, de (2.5)

$$E_{var} \geq E_0. \tag{2.7}$$

¹Realmente, como se verá mas adelante, se eligen las funciones de modo que describan hasta cierto punto las características del sistema a estudiar.

Un punto interesante de la energía variacional es el siguiente: Tomemos el Hamiltoniano del sistema como²

$$\hat{\mathcal{H}} = -\Delta + V,$$

donde Δ es el operador Laplaciano y V el potencial, para el cual se tiene $\hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi$. Ahora, dadas la funciones de prueba ψ_p (que por describir al estado base del sistema no poseen nodos) es posible encontrar un Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_p = -\Delta + V_p$ con cierto potencial $V_p = \frac{\Delta\psi_p}{\psi_p} + E_p$, para el cual se puede escribir $\hat{\mathcal{H}}_p\psi_p = E_p\psi_p$,

$$\hat{\mathcal{H}}_p\psi_p = (-\Delta + V_p)\psi_p = \left(-\Delta + \frac{\Delta\psi_p}{\psi_p} + E_p\right)\psi_p = E_p\psi_p.$$

así que en la ecuación de la energía variacional E_{var} (2.6) se tiene

$$\begin{aligned} E_{var} &= \frac{\int \psi_p^* \hat{\mathcal{H}} \psi_p d\mathbf{r}}{\int \psi_p^* \psi_p d\mathbf{r}}, \\ &= \frac{\int \psi_p^* \hat{\mathcal{H}}_p \psi_p d\mathbf{r}}{\int \psi_p^* \psi_p d\mathbf{r}} + \frac{\int \psi_p^* (\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_p) \psi_p d\mathbf{r}}{\int \psi_p^* \psi_p d\mathbf{r}}, \\ &= E_p + \frac{\int \psi_p^* (V - V_p) \psi_p d\mathbf{r}}{\int \psi_p^* \psi_p d\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

De ésta última ecuación se puede ver que la energía variacional resulta ser los dos primeros términos en una teoría perturbativa, en donde el potencial perturbativo es $V - V_p$ y V_p el potencial no perturbado. Desde este punto de vista, lo mas importante es encontrar funciones de prueba ψ_p cuyos potenciales V_p reproduzcan el potencial original lo mas cercanamente posible, es decir que el potencial perturbativo $V - V_p$ sea, en cierto sentido, pequeño y conduzca posiblemente a una teoría perturbativa convergente [13]. Entre las principales limitaciones podemos mencionar la precisión en la integración numérica. Elegir funciones de prueba que reproduzcan un comportamiento asintótico correcto para campos magnéticos intensos y débiles se torna más complicado conforme se aumenta el número de términos perturbativos que se desean reproducir.

²Escrito en unidades atómicas. Más adelante se especifican éstas, o ver el Apéndice C para una descripción mas detallada.

2.2. Cálculos Variacionales de Turbiner et al.

En esta sección se describen los cálculos variacionales realizados por Turbiner *et al.* en el estudio de cadenas moleculares de 1 y 2 electrones en campos magnéticos fuertes.

2.2.1. Cadenas moleculares de un electrón en campos magnéticos intensos

Introducción

Se considera un sistema de un electrón y n protones de masa infinita (aproximación de Born-Oppenheimer de orden cero) localizados sobre una línea paralela a la dirección del campo magnético B . A este sistema se le denomina cadena e -lineal finita de tamaño n . Para esta configuración de cargas, la existencia del ion molecular $H_n^{(n-1)+}$ significa que es posible encontrar un estado ligado para dicho sistema.

El Hamiltoniano que describe el sistema de un electrón y n protones cuando el campo magnético es orientado a lo largo del eje z , $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ es ³

$$\hat{\mathcal{H}}_n = (\hat{\mathbf{p}} + \mathcal{A})^2 - 2 \sum_{i=1, \dots, n} \frac{Z_i}{r_i} + \sum_{\substack{i \neq j \\ i, j=1, \dots, n}} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + 2\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad (2.9)$$

³En el Hamiltoniano se incluye un factor multiplicativo de 2 con el fin de obtener las energías en Rydbergs.

(ver notaciones en la Figura 2.1), donde, $Z_i = Z_j = 1$ ($i, j = 1, \dots, n$) en el caso de que los centros cargados sean protones, $\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla$ es el operador de momento del electrón y \hat{S} es el operador de espín, r_i es la distancia del electrón al i -ésimo protón y R_{ij} es la distancia entre el i -ésimo y j -ésimo protón.

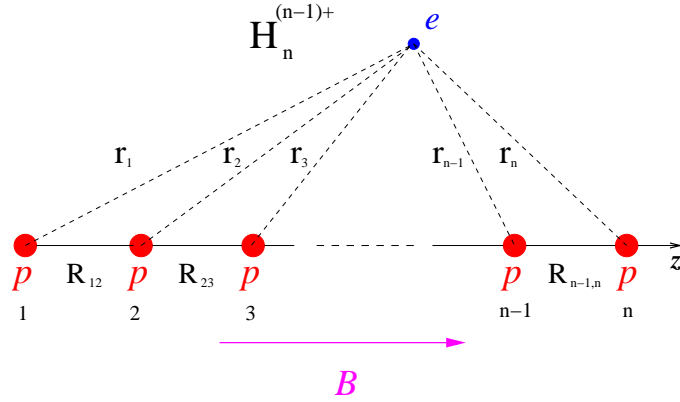


Figura 2.1: El ion molecular $H_n^{(n-1)+}$ en configuración paralela en un campo magnético uniforme y constante $\mathbf{B} = (0, 0, B)$

\mathcal{A} denota el potencial vectorial que corresponde a un campo magnético uniforme y constante \mathbf{B} . Se elige la norma simétrica⁴,

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = \frac{B}{2}(-y, x, 0). \quad (2.10)$$

Finalmente el Hamiltoniano puede ser reescrito como

$$\hat{\mathcal{H}}_n = \left(-\nabla^2 + \frac{B^2}{4}\rho^2 \right) - 2 \sum_{i=1, \dots, n} \frac{Z_i}{r_i} + \sum_{\substack{i \neq j \\ i, j=1, \dots, n}} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + B(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z), \quad (2.11)$$

donde \hat{L}_z y \hat{S}_z son las componentes z del operador de momento angular y espín total respectivamente, y $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$. De esta manera los observables \hat{L}_z y \hat{S}_z pueden ser reemplazados en (2.11) por sus respectivos eigenvalores m y m_s . Debido a que estamos interesados en el estado base del sistema para

⁴En esta norma $\nabla \cdot \mathcal{A} = 0$, lo que implica que $\hat{\mathbf{p}}$ y \mathcal{A} conmutan.

el cual $m = 0$ y $m_s = -1/2$, se puede prescindir del último término en (2.11) y el punto de referencia de la energía se convierte en $(-B)$.

En la configuración de equilibrio el problema está caracterizado por 2 integrales de movimiento: (i) la proyección m del momento angular a lo largo de la dirección del campo magnético (dirección z) y (ii) la paridad espacial p con respecto al origen de coordenadas $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. El problema en la configuración paralela y simétrica está caracterizado por la paridad respecto a z , $\hat{P}_z (z \rightarrow -z)$ con eigenvalores $\sigma = \pm 1$, $\hat{P}_z \psi_p = \sigma \psi_p$. Se puede encontrar una relación entre los números m , p , y σ ,

$$p = \sigma(-1)^{|m|} .$$

En el caso en el que m es par, ambas paridades coinciden, $p = \sigma$. Entonces, cada eigenestado de (2.11) posee 2 números cuánticos bien definidos: el número cuántico magnético m y la paridad p con respecto al origen de coordenadas $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Por lo tanto el espacio de eigenestados se desdobra en dos subespacios (sectores), cada uno de ellos caracterizado por valores definidos de m y σ , o m y p . La notación de los estados se basa en la siguiente convención: el primer número corresponde al número de excitación - “número cuántico principal”-, es decir, el número 1 se asigna al estado base, un símbolo griego σ, π, δ corresponde a $m = 0, -1, -2$ respectivamente, con subíndice g/u en correspondencia con los eigenvalores positivo/negativo del operador de paridad espacial P .

m	Símbolo
0	σ
-1	π
-2	δ

Tabla 2.1: Notación empleada para caracterizar a la proyección m del momento angular a lo largo de la dirección del campo magnético (dirección z).

Método

Para el estudio del Hamiltoniano (2.11) se aplica el metodo variacional descrito en la sección anterior. Las funciones de prueba son elegidas en base a argumentos físicos relevantes [13]. Su expresión explícita es una superposición de K terminos dados por

$$\psi_{n,K}^{(trial)} = \sum_{k=1}^K A_k \left\{ e^{-\sum_{i=1}^n \alpha_{k,i} r_i} \right\}_k e^{-B\beta_k \frac{\rho^2}{4}}, \quad (2.12)$$

(ver [8]), donde A_k y $\alpha_{k,i}, \beta_k$ son parámetros lineales y no-lineales respectivamente. De la misma manera las distancias R_{ij} entre el i -ésimo y j -ésimo proton son consideradas como parámetros variacionales. La notación $\{\}$ indica la operación de simetrización ante el intercambio de cualesquiera 2 protones (partículas idénticas) del término entre corchetes. Usualmente cada término en (2.12) posee un significado físico. Por ejemplo, un término con todos los parámetros $\alpha_{k,i}$ ($i = 1, \dots, n$) iguales viene siendo un análogo de la función de onda de Heitler-London usada para la descripción del ion molecular H_2^+ . En otro término de (2.12), todos los parámetros $\alpha_{k,i}$ excepto uno son cero, en analogía con la función de onda de Hund-Mulliken usada en la descripción del ion molecular H_2^+ . Un término para el cual todas las $\alpha_{k,i}$ son diferentes entre si, se denomina *término general*.

Si se consideran estados excitados ($m \neq 0$) la forma general de cada uno de los K términos de $\psi_{n,K}^{(trial)}$ se puede escribir como el producto de funciones hidrogenoides del estado base multiplicadas por la función de Landau (estado base) con número cuántico magnético m^5 :

$$\psi_k = A_k \left\{ \prod_{i=1}^n \Psi_{n_i=1}^{Hidrogenoide}(\alpha_{k,i}; r_i) \right\} \Psi_{n_\rho=0, m, p_z=0}^{Landau}(\beta_k; \rho, \phi),$$

en donde $\alpha_{k,i}$ son los parámetros necesarios para aplicar el método variacional, y cada uno corresponde a la interacción de Coulomb efectiva entre el electrón y el i -ésimo protón, mientras que β_k es el parámetro correspondiente a la interacción efectiva del electrón con el campo magnético.

Explícitamente se tiene que:

⁵Detalles como la ortogonalidad de las funciones de prueba pueden consultarse en [16]

$$\begin{aligned}\Psi_{n_i=1}^{Hidrogenoide}(\alpha_{k,i}; r_i) &= e^{-\alpha_{k,i} r_i}, \\ \Psi_{n_\rho=0, m, p_z=0}^{Landau}(\beta_k; \rho, \phi) &= \rho^{|m|} e^{im\phi} e^{-\beta_k \frac{B}{4} \rho^2},\end{aligned}$$

donde r_i denota la distancia entre el electrón y el i -ésimo proton, y m es el valor propio de la componente z del momento angular, el llamado número cuántico magnético.

La siguiente relación:

$$\int_0^{2\pi} e^{im\phi} e^{-i\tilde{m}\phi} d\phi = 2\pi \delta_{m\tilde{m}},$$

muestra que las funciones de prueba con distintos valores de m son ortogonales.

Así el término general j -ésimo en la función de prueba $\psi_{n,K}^{(trial)}$ con número cuántico magnético m , es

$$\psi_j = A_j \rho^{|m|} e^{im\phi} e^{-\sum_{i=1}^n \alpha_{j,i} r_i} e^{-\beta_{j,i} \frac{B}{4} \rho^2} \quad (2.13)$$

en donde la elección adecuada de los $\alpha_{j,i}$ en los diferentes términos, describirá las diferentes situaciones físicas. Entonces, la función de prueba completa para un estado con número cuántico magnético m será una combinación lineal de varios términos con diferentes características físicas, de la forma

$$\psi_{n,m,K}^{(trial)} = \sum_j \psi_j \quad (2.14)$$

donde la suma se extiende sobre el número de términos que se usen, y claramente la función de prueba corresponde a una solución estacionaria.

Es claro además que si se toma $m = 0$, lo que se tiene es la función de prueba para el estado base.

2.2.2. Cadenas moleculares de dos electrones en campos magnéticos intensos

Introducción

Se considera un sistema de dos electrones y n protones de masa infinita (aproximación de Born-Oppenheimer de orden cero) localizados sobre una línea paralela a la dirección del campo magnético B . A este sistema se le denomina cadena $2e$ -lineal finita de tamaño n . Para esta configuración de cargas, la existencia del ion molecular $H_n^{(n-2)+}$ significa que es posible encontrar un estado ligado del sistema.

El Hamiltoniano que describe el sistema cuando el campo magnético es orientado a lo largo del eje z , $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ es ⁶

$$\mathcal{H}_n = \sum_{\ell=1}^2 (\hat{\mathbf{p}}_{\ell} + \mathcal{A}_{\ell})^2 - 2 \sum_{\substack{\ell=1,2 \\ i=1,n}} \frac{Z_i}{r_{\ell i}} + \frac{2}{r_{12}} + \sum_{\substack{i \neq j \\ i,j=1,\dots,n}} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + 2\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad (2.15)$$

(ver notaciones en Figura 2.2), donde, $Z_i = Z_j = 1$ en el caso de los protones, $\hat{\mathbf{p}}_{\ell} = -i\nabla_{\ell}$ es el operador de momento del ℓ -ésimo electrón, $r_{\ell i}$ es la distancia del ℓ -ésimo electrón al i -ésimo protón, R_{ij} es la distancia entre el i -ésimo y j -ésimo protón, $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ es la distancia entre los electrones, donde \vec{r}_1 (\vec{r}_2) es la posición respecto al centro de la cadena (punto medio entre los protones mas externos del sistema) del primer(segundo) electrón y $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$ es el operador de espín total.

\mathcal{A} denota el potencial vectorial que corresponde a un campo magnético uniforme y constante \mathbf{B} . Se elije la norma simétrica,

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = \frac{B}{2}(-y, x, 0). \quad (2.16)$$

Finalmente el Hamiltoniano puede ser reescrito como

⁶En el Hamiltoniano se incluye un factor multiplicativo de 2 con el fin de obtener las energías en Rydbergs.

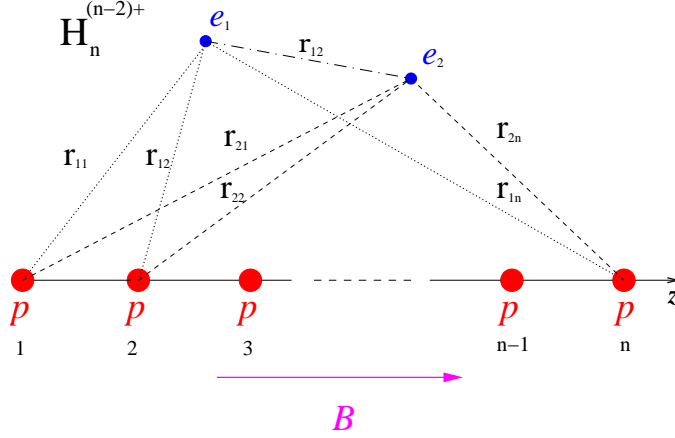


Figura 2.2: El ion molecular $H_n^{(n-2)+}$ en configuración paralela en un campo magnético uniforme y constante $\mathbf{B} = (0, 0, B)$

$$\mathcal{H}_n = \sum_{\ell=1}^2 \left(-\nabla_{\ell}^2 + \frac{B^2}{4} \rho_{\ell}^2 \right) - 2 \sum_{\substack{\ell=1,2 \\ i=1,\dots,n}} \frac{Z_i}{r_{\ell i}} + \frac{2}{r_{12}} + \sum_{\substack{i \neq j \\ i,j=1,\dots,n}} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + B(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z), \quad (2.17)$$

donde $\hat{L}_z = \hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_2}$ y $\hat{S}_z = \hat{S}_{z_1} + \hat{S}_{z_2}$ son las componentes z de los operadores de momento angular y de espín total respectivamente, y $\rho_{\ell} = \sqrt{x_{\ell}^2 + y_{\ell}^2}$. En todos los cálculos desarrollados se presenta una propiedad de simetría de la cadena molecular: en la configuración óptima la cadena tiene un punto (centro) de simetría. De esta manera para cada protón existe un compañero localizado simétricamente respecto a este centro. Se considera esto como una propiedad intrínseca para cualquier cadena.

El problema bajo estudio está caracterizado por tres cantidades conservadas descritas por los siguientes operadores: (i) la componente z del operador de momento angular orbital total a lo largo de la dirección del campo magnético, dando lugar al número cuántico magnético m , (ii) el operador de paridad espacial \hat{P} ($\vec{r}_1 \rightarrow -\vec{r}_1, \vec{r}_2 \rightarrow -\vec{r}_2$) con eigenvalores $p = \pm 1$ (gerade/ungerade), (iii) la componente z del operador de momento angular de espín total a lo largo de la dirección del campo magnético, dando lugar al número cuántico de proyección de espín total m_s . Por lo tanto a cada eigenestado de (2.15) se le asignan explícitamente tres números cuánticos: el número cuántico magnético

co m , la proyección de espín total m_s y la paridad espacial p . En el caso de dos electrones la proyección de espín total m_s toma los valores $0, \pm 1$. Conforme el campo magnético B aumenta, la contribución del termino de efecto Zeeman (interacción del espín con el campo magnético, $\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}$) se vuelve mas y mas importante. Parece natural asumir que para campos magnéticos pequeños el estado singulete ($m_s = 0$) es el estado de menor energía total, mientras que para campos magnéticos mas grandes debería ser el triplete ($m_s = -1$), donde el espín de los electrones es antiparalelo a la dirección del campo magnético B . El espacio de eigenestados se divide en dos subespacios (sectores), cada uno de ellos esta caracterizado por valores definidos de m , p y m_s . Es facil comprobar que el Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_n$ es invariante ante reflexiones P_z : $z_1 \rightarrow -z_1$ y $z_2 \rightarrow -z_2$, con eigenvalores $\sigma_N = \pm 1$, en el caso de una cadena simétrica. La clasificación de los estados se apega a la convención ampliamente aceptada en fisica molecular usando los números cuánticos m , p y de espín total S sin hacer referencia al valor de m_s . Eventualmente, la notación es $^{2S+1}M_p$, donde $2S + 1$ es la multiplicidad de espín total, para M se utilizan las letras griegas Σ, Π, Δ que denotan estados con $|m| = 0, 1, 2, \dots$ respectivamente, lo que implica que m puede tomar valores negativos, y el subíndice g/u denota paridad positiva $p = 1$ y paridad negativa $p = -1$ respectivamente asociada al número cuántico de paridad espacial p . Existe una relación entre los números cuánticos correspondientes a la paridad respecto al eje z y la paridad espacial:

$$p = (-1)^{|m|} \sigma_N.$$

Método

Para el estudio del Hamiltoniano (2.15) se aplica el método variacional. Las funciones de prueba son elegidas en base a argumentos físicos relevantes [13]. La función de prueba para el estado con número cuántico magnético m y menor energía total se elije como:

$$\psi^{(trial)} = (1 + \sigma_e P_{12}) \rho_1^{|m|} e^{im\phi_1} \sum_{k=1}^K A_k \left\{ e^{-\sum_{i=1, \dots, n}^{\ell=1, 2} \alpha_{k, \ell} r_{\ell i}} \right\}_k e^{\gamma_k r_{12} - B\beta_{k,1} \frac{\rho_1^2}{4} - B\beta_{k,2} \frac{\rho_2^2}{4}} \quad (2.18)$$

con $\sigma_e = \pm 1$ para el estado singulete (+) y triplete (-), mientras que $\{\}$ significa la simetrización de protones en la expresión entre corchetes. P_{12} es

el operador de permutación para los electrones, ($1 \leftrightarrow 2$). Tanto las $\alpha_{k,li}$, $\beta_{k,1-2}$ y γ_k como las distancias $R_{ij} = R_{ji}$ entre protones son parámetros variacionales. Para cada término con k fijo, el número total de parámetros es $2n + 4$ incluyendo el parámetro lineal A_k . Adicionalmente, se tienen $n - 1$ distancias entre protones adyacentes. Se enfatiza el hecho de que en la función de prueba (2.18) la interacción entre electrones está incluida explícitamente en forma exponencial $e^{\gamma r^{12}}$.

Los cálculos fueron realizados con el paquete de minimización MINUIT de CERN-LIB. La integración multidimensional se llevó a cabo mediante un procedimiento de partición dinámico: el dominio de integración es dividido manualmente en subdominios siguiendo las regiones en donde el gradiente del integrando es grande. Cada subdominio se integra de forma separada usando un método de paralelización (ver detalles en [11]). La integración numérica en los subdominios se realizó con una precisión relativa de $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ usando una rutina adaptada D01FCF de NAG-LIB.

Capítulo 3

Cadenas de protones con un electrón: aproximación electrostática

3.1. El ion molecular H_2^+

3.1.1. Introducción

Por ser un sistema básico, el ion molecular H_2^+ ha sido estudiado en presencia de campos magnéticos intensos. En la aproximación de Born-Oppenheimer (de orden cero), el sistema tradicional H_2^+ existe para cualquier valor del campo magnético en la configuración lineal (ver Figura 3.1), paralela al campo magnético B . El ion H_2^+ es el sistema multiprotónico de un electrón mas estable (con menor energía total) para $0 \leq B \lesssim 10^{13}G$.

El Hamiltoniano que describe al sistema H_2^+ cuando el campo magnético se orienta a lo largo de la dirección del eje z , $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, es ¹:

$$\hat{\mathcal{H}} = (\hat{\mathbf{p}} + \mathcal{A})^2 - 2 \sum_{i=1}^2 \frac{1}{r_i} + \frac{2}{R_{eq}} + 2\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad (3.1)$$

donde $\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla$ es el operador de momento asociado al electrón e , $\hat{\mathbf{S}}$ es el operador de espín, $r_1(r_2)$ es la distancia del electrón al proton 1(2) y R_{eq}

¹Se emplean unidades atómicas ($\hbar = m_e = e = 1$), sin embargo, las energías son expresadas en Rydbergs (Ry). El campo magnético B esta dado en unidades atómicas con un factor de conversión $B_0 = 2.35 \times 10^9 G$.

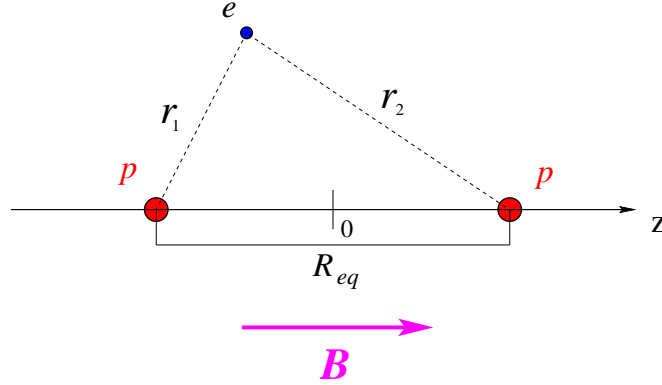


Figura 3.1: El ion molecular H_2^+ en configuración paralela en un campo magnético uniforme y constante $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. A lo largo del eje z , puntos $z = \pm \frac{R_{eq}}{2}$, se localizan los 2 protones del sistema H_2^+ indicados con una p , el simbolo e denota al electrón y $r_1(r_2)$ corresponde a la distancia entre el electrón e y el proton 1(2). R_{eq} es la distancia de equilibrio del sistema.

corresponde a la distancia entre los dos protones del sistema H_2^+ .

\mathcal{A} denota el potencial vectorial que corresponde a un campo magnético uniforme y constante \mathbf{B} . Se elije la norma simétrica,

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = \frac{B}{2}(-y, x, 0). \quad (3.2)$$

Finalmente el Hamiltoniano puede ser reescrito como

$$\hat{\mathcal{H}} = \left(-\nabla^2 + \frac{B^2}{4}\rho^2 \right) - 2 \sum_{i=1}^2 \frac{1}{r_i} + \frac{2}{R_{eq}} + B(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z), \quad (3.3)$$

donde \hat{L}_z y \hat{S}_z son las componentes z del operador de momento angular y espín total respectivamente, y $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$. \hat{L}_z y \hat{S}_z conmutan no solo con el Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_n$ (el sistema H_2^+ posee simetría azimutal) sino que tambien conmutan entre si, de esta manera los observables \hat{L}_z y \hat{S}_z pueden ser reemplazados en (3.3) por sus respectivos eigenvalores m y m_s . Debido a que estamos interesados en el estado base del sistema para el cual $m = 0$ y $m_s = -1/2$, se puede prescindir del último término en (3.3) y el punto de referencia de la energía se convierte en $(-B)$. La clasificación de los estados del

sistema H_2^+ se basa en la siguiente convención: el primer número corresponde al número de excitación - “número cuántico principal”-, es decir, el número 1 se asigna al estado base, un símbolo griego σ, π, δ corresponde a $m = 0, -1, -2$ respectivamente, con subíndice g/u en correspondencia con los eigenvalores positivo/negativo del operador de paridad espacial P .

En relación al sistema H_2^+ en presencia de campos magnéticos fuertes, los resultados variacionales de Turbiner-López fueron obtenidos con una función de prueba² $\Psi_{trial}(z, \rho; \{\alpha\})$ de 3 términos, los cuales dependen de 10 parámetros libres incluyendo la distancia R_{eq} . Es una superposición lineal de funciones de onda del tipo Heitler-London, Hund-Mulliken y del tipo denominado Guillemin-Zener.

$$\Psi_{trial} = A_1\psi_1 + A_2\psi_2 + A_3\psi_3, \quad (3.4)$$

donde ψ_1 es una función de onda tipo Heitler-London (interacción *coherente* entre el electrón y cada uno de los protones) multiplicada por la función de onda $e^{-\rho^2 \frac{B}{4}}$ del estado base de los orbitales de Landau.

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

La función ψ_2 corresponde a una función de onda tipo Hund-Mulliken (interacción *incoherente*, descripción del sistema a grandes distancias) multiplicada por la función de onda $e^{-\rho^2 \frac{B}{4}}$ del estado base de los orbitales de Landau.

$$\psi_2(z, \rho; \{\alpha\}) = (e^{-\alpha_2 r_1} + e^{-\alpha_2 r_2}) e^{-\beta_2 \rho^2 \frac{B}{4}},$$

Finalmente ψ_3 es una función de onda tipo Guillemin-Zener, la cual describe una mezcla simetrizada de 2 orbitales de estados base hidrogenodes para cada protón con distintas cargas efectivas, multiplicados por el orbital de Landau mas bajo.

$$\psi_3(z, \rho; \{\alpha\}) = (e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2} + e^{-\alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_1}) e^{-\beta_3 \rho^2 \frac{B}{4}},$$

En la siguiente tabla se muestran los resultados variacionales obtenidos por Turbiner-López [11] para la distancia de equilibrio R_{eq} (Fig. 3.1) y energía de amarre E_b del estado base como función del campo magnético B . Para $B \leq 10^5$ a.u. los resultados son tomados de la referencia [11].

²Se hace uso de la abreviación $\{\alpha\}$ para denotar el conjunto de parámetros variacionales.

B (a.u.)	E_b (Ry)	R_{eq} (a.u.)
0	1.2052	1.9970
4255	35.7538	0.1472
10000	45.7970	0.1183
18782	54.5016	0.1015
42553	67.5826	0.0842
100000	83.5814	0.0700

Tabla 3.1: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Resultados variacionales para la distancia de equilibrio R_{eq} y energía de amarre E_b como función del campo magnético B . La energía de amarre E_b se define como $E_b = B - E_T$, donde E_T es la energía electrónica total mas la energía coulombiana (repulsiva) entre los protones. Es evidente que la energía E_b es igual a la energía de ionización.

3.1.2. Modelo electrostático de cargas puntuales

En esta sección se presenta un modelo electrostático de cargas puntuales para el estado base $1\sigma_g$ del ion molecular H_2^+ en campos magnéticos intensos en el rango de $4255 \leq B \leq 100000$ a.u. El modelo es unidimensional y su esencia el caracter puntual de la distribución de carga. En el se describe, como función del campo magnético, una configuración de cargas puntuales localizadas a lo largo del eje z (dirección del campo magnético B). Para tal configuración, la energía electrostática (coulombiana) del sistema es muy cercana al negativo de la energía de amarre variacional E_b correspondiente. En el modelo, la distancia entre los centros cargados (2 protones) coincide con la respectiva distancia de equilibrio R_{eq} . Al tratar con un sistema unidimensional, en primera instancia se puede considerar una densidad lineal de carga electrónica, sin embargo rapidamente se revela un inconveniente, la energía de interacción diverge en los puntos donde se localizan los centros cargados. Para evitar una energía de interacción divergente, se propone una distribución puntual de carga electrónica. En este caso existen distintas configuraciones para las cuales la energía electrostática (coulombiana) del sistema es muy cercana al negativo de la energía de amarre variacional E_b correspondiente. Para reducir significativamente esta ambigüedad, con base en la correspondiente función de prueba Ψ_{trial} (ec. 3.4) se define una densidad lineal de carga electrónica a lo largo del eje z . Despues, el modelar esta densidad lineal de carga mediante una superposición de distribuciones gaussianas nos permitirá establecer el

valor y la posición de las cargas puntuales del modelo electrostático.

La motivación del modelo se sustenta en que respecto a la situación en la cual el campo magnético B no está presente, la nube electrónica se comprime considerablemente en la dirección transversal al campo magnético B conforme aumenta este último dando origen a la formación de una estructura electrónica elongada, el campo magnético crea una especie de canal que delimita el movimiento del electrón y cuyo radio (para campos magnéticos muy intensos esencialmente igual al radio ciclotrónico de un electrón) se vuelve más y más pequeño al aumentar el campo magnético B , y por otra parte la densidad de probabilidad Ψ_ρ^2 del estado base $1\sigma_g$ como función de ρ (que se obtiene al integrar Ψ_{trial}^2 en la variable z), donde ρ denota la distancia transversal del electrón al eje molecular (eje z), no posee nodos, en particular en el punto $\rho = 0$. En este sentido, una aproximación natural es suponer que en el estado base $1\sigma_g$ la nube electrónica tiende a concentrarse "sobre" el eje z conforme aumenta el campo magnético B formándose así un sistema casi unidimensional. Lo anterior da lugar a un nuevo tipo de configuración electrostática estable, inusual desde el punto de vista atómico-molecular: Sistemas Coulombianos estables en un dominio cuasi-unidimensional. De esta manera un estudio electrostático tiene sentido y podría aportar información acerca de la existencia de sistemas moleculares exóticos [9]. No se pretende reducir el estudio del ion H_2^+ a un problema cuántico unidimensional, no se define un potencial de coulomb efectivo o algo similar, al contrario se consideran modelos electrostáticos simples inspirados en la forma de la distribución de probabilidad electrónica empleada en cálculos variacionales muy precisos.

Cálculos electrostáticos

Se toman las funciones de prueba variacionales ³ Ψ_{trial} (ec. 3.4) propuestas por Turbiner-Lopez para el estudio del estado base $1\sigma_g$ de la molécula H_2^+ en campos magnéticos intensos [11] para calcular el perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad de probabilidad electrónica a lo largo del eje z , el cual definimos como

$$\Psi^2(z) \equiv \frac{\int \Psi_{trial}^2 \rho d\rho d\phi}{\int \Psi_{trial}^2 d\mathbf{r}}. \quad (3.5)$$

³Debido a que la amplitud de probabilidad Ψ_{trial} del estado base es una función real basta considerar únicamente su cuadrado Ψ_{trial}^2 para determinar la densidad electrónica.

\mathbf{r} denota al vector de posición del electrón⁴.

En otras palabras, se obtiene la distribución marginal en la variable z de la densidad de probabilidad Ψ^2_{trial} .

La elección de la función Ψ_{trial} esta basada en argumentos físicos relevantes del sistema molecular en estudio ([13]). El perfil de la densidad electrónica $\Psi^2(z)$ es obtenido numéricamente. Para esto se tomó el programa desarrollado por Turbiner-Lopez para los cálculos variacionales y se adaptó para obtener un conjunto suficiente de puntos del perfil $\Psi^2(z)$. La Figura 3.2 muestra el perfil $\Psi^2(z)$ para diferentes valores del campo magnético B . En general, el perfil $\Psi^2(z)$ presenta un máximo en $z = 0$ (punto medio entre los 2 protones de la molécula H_2^+), $\Psi^2(z)$ es una función par y decrece suavemente conforme $|z| \rightarrow \infty$, para fines prácticos $\Psi^2(z) = 0$ a partir de $|z| > 10R_{eq}$. Alrededor del punto $z = 0$ existe un intervalo (que disminuye al aumentar el campo magnético B) en el cual el perfil $\Psi^2(z)$ es casi constante.

Con el propósito de obtener una aproximación analítica para la densidad $\Psi^2(z)$ con la cual trabajar mas adelante, se realiza una interpolación de $\Psi^2(z)$ utilizando una suma de 3 funciones gaussianas (normalizadas a su amplitud) de la forma:

$$F(z) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma_a^2}} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_a^2}} + \frac{D}{\sqrt{2\pi\sigma_d^2}} \left(e^{-\frac{(z-z_d)^2}{2\sigma_d^2}} + e^{-\frac{(z+z_d)^2}{2\sigma_d^2}} \right). \quad (3.6)$$

Con 5 parámetros de interpolación A, σ_a, D, z_d y σ_d que dependen del campo magnético B y que se comportan suavemente con B . En principio, debido a la condición de normalización se tienen no 5 sino 4 parámetros de interpolación libres.

La Figura 3.3 muestra el perfil de la densidad $\Psi^2(z)$ y su correspondiente interpolación $F(z)$ para un campo magnético de 100000 a.u.

⁴Se utilizan coordenadas cilíndricas (ρ, ϕ, z) .

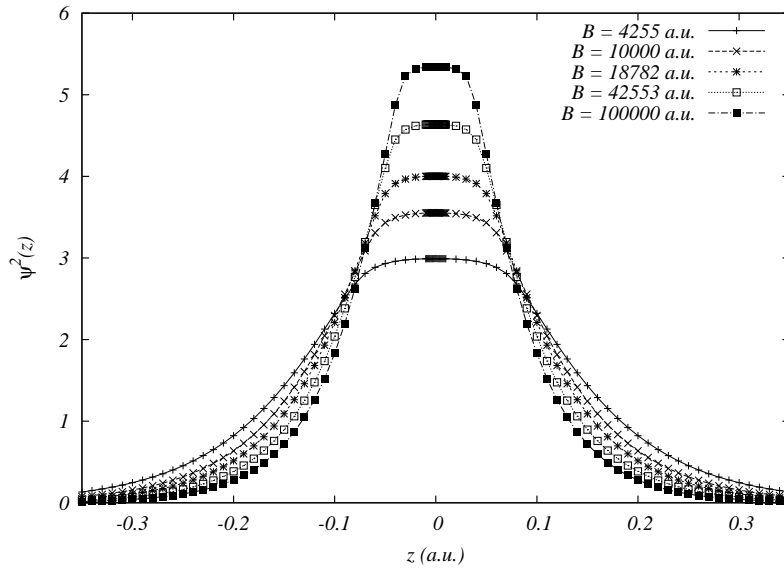


Figura 3.2: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad electrónica Ψ_{trial}^2 para diferentes valores del campo magnético B (a.u.). El máximo del perfil $\Psi^2(z)$ se localiza en el punto medio entre los protones (Fig. 3.1), el perfil $\Psi^2(z)$ se vuelve más angosto conforme aumenta el campo magnético; la nube electrónica tiende a concentrarse alrededor de este punto medio.

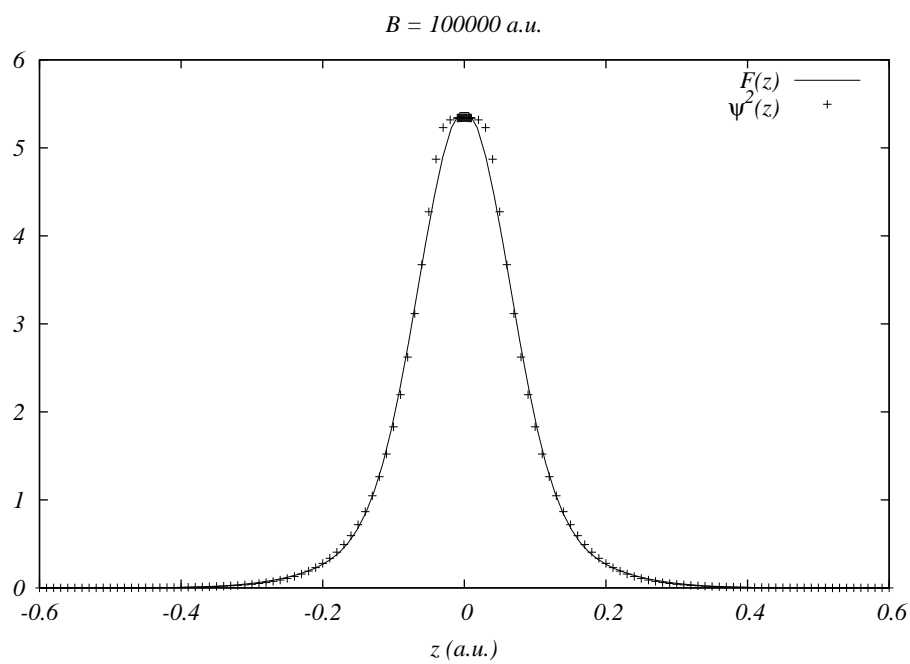


Figura 3.3: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad electrónica Ψ_{trial}^2 con su correspondiente función de interpolación $F(z)$ (ec. 3.6) para un campo magnético B de 100000 a.u.

A continuación se muestra la evolución de los parámetros A , σ_a , D , z_d y σ_d como función del campo magnético B .

B (a.u.)	A	σ_a	D	z_d	σ_d
4255	0.89403	0.11794	0.05298	0.28201	0.19056
10000	0.92383	0.10128	0.03808	0.26209	0.13169
18782	0.95033	0.09129	0.02483	0.24239	0.06700
42553	0.95773	0.08070	0.02113	0.22279	0.04670
100000	0.95988	0.07165	0.02005	0.20276	0.03950

Tabla 3.2: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Parámetros de interpolación A , σ_a , D , z_d y σ_d como función del campo magnético B . La amplitud D de las gaussianas laterales disminuye mientras la amplitud A de la gaussiana centrada en el origen aumenta conforme crece el campo magnético B , lo cual esta en acuerdo con el hecho de que la nube electrónica tiende a concentrarse en una región cada vez mas pequeña alrededor del punto $z = 0$ al aumentar B . El cambio de los parámetros como función del campo magnético B es suave. La interpolación del perfil $\Psi^2(z)$ estuvo sujeta a una condición adicional que se explica mas adelante.

En el modelo electrostático que se presenta, la densidad de probabilidad $\Psi^2(z)$ es multiplicada por la carga del electrón ($e = -1$ en unidades atómicas) para obtener una densidad lineal de carga electrónica:

$$\lambda(z) = e * \Psi^2(z) = -F(z). \quad (3.7)$$

De las ecuaciones (3.5) y (3.7) se concluye que los parámetros A y D representan físicamente fragmentos $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ de la carga electrónica.

$$\int F(z)dz = e_a + 2e_d = -1; e_a, e_d < 0. \quad (3.8)$$

La energía de interacción coulombiana entre la densidad lineal de carga electrónica $\lambda(z)$ y los centros cargados (2 protones ubicados en $z = \pm \frac{R_{eq}}{2}$ respectivamente) de la molécula H_2^+ , diverge para cualquier valor del campo magnético B debido a la singularidad de Coulomb. Como se mencionó en la descripción del modelo electrostático, el considerar una densidad lineal de carga electrónica nos sirve para ubicar la posición y valor de las cargas puntuales del modelo. La distribución de carga lineal $\lambda(z)$ se aproxima mediante

la superposición de distribuciones gaussianas. Después estas distribuciones son reemplazadas por cargas puntuales centradas en los centros de las respectivas curvas gaussianas⁵. Así el modelo electrostático de cargas puntuales incorpora información obtenida a partir de la función de prueba variacional. Es importante mencionar que la energía de interacción coulombiana entre la densidad volumétrica de carga $\Omega(\rho, \phi, z) = e * \Psi_{trial}^2 = -\Psi_{trial}^2$ (obtenida al multiplicar la densidad de probabilidad Ψ_{trial}^2 por la carga del electrón) y los centros cargados del ion H_2^+ no es divergente. Al mismo tiempo es importante señalar que el modelo electrostático que se presenta no es un modelo unidimensional efectivo derivable a partir de un tratamiento cuántico. La derivación del modelo es fenomenológica, el modelo se sustenta en los resultados precisos que proporciona a la par de su simplicidad.

La Figura 3.4 muestra la configuración del modelo electrostático para el sistema H_2^+ .

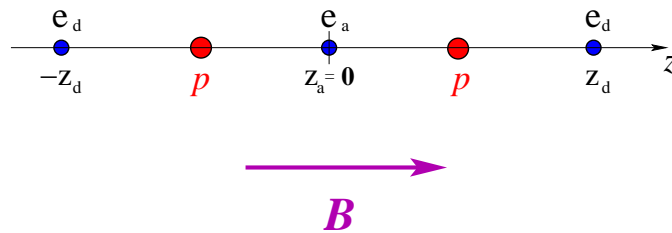


Figura 3.4: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Modelo electrostático, sobre el eje z se localizan los 2 protones del sistema H_2^+ y un conjunto 3 de cargas puntuales, donde $e_a + 2e_d = -1$; $e_a, e_d < 0$.

La ecuación (3.9) presenta la expresión de la energía de interacción coulombiana $E_{coul} = E_{coul}(R_{eq}, A = |e_a|, D = |e_d|, z_d)$ ⁶ del sistema H_2^+ . Esta energía toma en cuenta únicamente la interacción repulsiva entre los protones ($p-p$) y las interacciones atractivas entre los protones con cada uno de los 3 fragmentos de electrón ($p-e_a; p-e_d$), no se consideran autointeracciones del electrón,

⁵Anteriormente se hizo notar que las amplitudes A y D involucradas en la definición de $\lambda(z)$ (ec. 3.7) representan fragmentos de carga electrónica. Estos fragmentos se colocan en el centro de la función gaussiana correspondiente, es decir, al punto $z = z_a = 0$ se le asigna el fragmento e_a y a cada uno de los puntos $z = \pm z_d$ el fragmento e_d .

⁶El factor 2 que aparece en la energía E_{coul} se incluye para obtener la energía en Rydbergs, si $E_{coul} < 0$ se dice que el sistema está ligado.

por ejemplo la interacción de la carga puntual e_a con la e_d (el electrón no interactúa consigo mismo).

$$E_{coul} = 2 \left(\frac{1}{R_{eq}} + \frac{4e_a}{R_{eq}} + \frac{2e_d}{|\frac{R_{eq}}{2} - z_d|} + \frac{2e_d}{|\frac{R_{eq}}{2} + z_d|} \right) \quad (3.9)$$

Ademas de la condición de normalización, la interpolación del perfil $\Psi^2(z)$ -via la función $F(z)$ (ec. 3.6)- estuvo sujeta a la condición $E_{coul} \approx -E_b$. En la práctica: (1) se expresó el parámetro $A = |e_a|$ en términos de $D = |e_d|$, z_d , R_{eq} y E_{coul} utilizando (ec. 3.9) junto con la condición $E_{coul} = -E_b$, (2) enseguida se realizó la interpolación del perfil $\Psi^2(z)$, y (3) finalmente se llevó a cabo la normalización. Es claro que este último paso solo modifica los valores de los parámetros $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ obtenidos en (2).

Finalmente se realiza una interpolación de los parámetros A , σ_a , D , z_d y σ_d que dependen del campo magnético B . Por ejemplo, con la analogía (de carácter funcional) $\sigma_a \sim \langle |z| \rangle$ y siguiendo ideas anteriores de Turbiner-Kaidalov-López [14], la función empleada en la interpolación de z_d es la siguiente:

$$\sigma_a(B) = \frac{a}{1 + b \log(1 + c^2 B^2 + d^4 B^4)}. \quad (3.10)$$

donde a , b , c y d son parámetros.

Para campos magnéticos grandes, el término que domina en la fórmula (3.10) se comporta como $\sim (\log B)^{-1}$, lo cual es lo que uno esperaría en base a argumentos cualitativos [14]. Debido a que la carga puntual $A = |e_a|$, localizada en $z = 0$, representa practicamente toda la carga electronica del sistema H_2^+ (ver Tabla 3.2), la analogía $\sigma_a \sim \langle |z| \rangle$ posee en cierto sentido un respaldo físico.

3.1.3. Resultados y discusión

En esta sección se presentan las interpolaciones para la distancia de equilibrio R_{eq} y parámetros A , σ_a , D , z_d , σ_d que definen la densidad lineal de carga electrónica $\lambda(z)$ (ec. 3.7), como función del campo magnético B . En el cálculo de la energía E_{coul} (ec. 3.9) no se requiere de los parámetros σ_a y σ_d . Se insiste en que $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ poseen el significado físico de cargas puntuales efectivas. (ver Figura 3.4).

La función propuesta para realizar la interpolación de la distancia de equilibrio R_{eq} (Fig. 3.1) del sistema H_2^+ es la siguiente:

$$R_{eq}(B) = \frac{a_{eq}}{1 + b_{eq} \log(1 + c_{eq}^2 B^2 + d_{eq}^4 B^4)}. \quad (3.11)$$

donde a_{eq} , b_{eq} , c_{eq} y d_{eq} son parámetros.

La Tabla 3.3 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_{eq} , b_{eq} , c_{eq} y d_{eq} .

a_{eq}	b_{eq}	c_{eq}	d_{eq}
1.7288	1.13648	0.023173	0.00176065

Tabla 3.3: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Parámetros a_{eq} , b_{eq} , c_{eq} y d_{eq} que ajustan la distancia de equilibrio R_{eq} , donde R_{eq} denota la distancia entre los 2 protones de la molécula H_2^+ (ver Fig. 3.1).

La densidad lineal de carga electrónica $\lambda(z)$ (ec. 3.7) no depende explícitamente de la distancia de equilibrio R_{eq} , es decir, esta distancia no es un parámetro del modelo electrostático sino un dato inicial que corresponde al valor obtenido por Turbiner-López [11] con el método variacional expuesto previamente.

La Figura 3.5 exhibe el comportamiento de la función $R_{eq}(B)$.

En relación al parámetro $A = |e_a|$ (Fig. 3.4) es importante notar que, como función del campo magnético, aumenta de un 80 % a un 95 % de la carga electrónica total del ion H_2^+ . Se propone la siguiente función para realizar la interpolación de la carga puntual $A = |e_a|$ asociada al modelo electrostático del sistema H_2^+ :

$$A(B) = \frac{a_A + b_A B}{c_A + d_A B}. \quad (3.12)$$

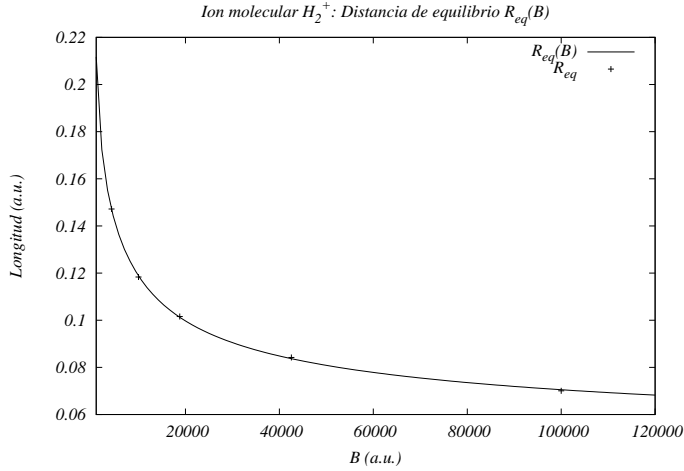


Figura 3.5: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la distancia de equilibrio R_{eq} . El comportamiento de R_{eq} (ec. 3.11) como función del campo magnético B es suave, conforme aumenta este último la distancia R_{eq} disminuye. La distancia de equilibrio R_{eq} esta dada en unidades atómicas (a.u.).

donde a_A, b_A, c_A y d_A son parámetros.

La Tabla 3.4 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_A, b_A, c_A y d_A .

a_A	b_A	c_A	d_A
1.29745	0.000808159	1.74666	0.00083554

Tabla 3.4: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Parámetros a_A, b_A, c_A y d_A que ajustan la carga puntual $A = |e_a|$ (fija en $z = 0$, ver Fig. 3.4) asociada con el modelo electrostático del sistema H_2^+ . Para $B \rightarrow \infty$ se tiene que $A(B) \rightarrow \frac{b_A}{d_A} = 0.967$.

La Figura 3.6 exhibe el comportamiento de la carga puntual $|e_a(B)|$ asociada con el modelo electrostático del sistema H_2^+ .

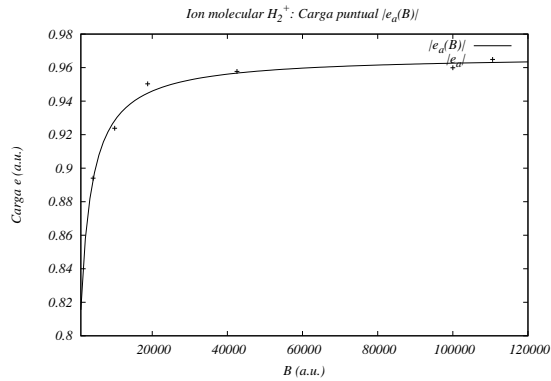


Figura 3.6: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Evolución de la carga puntual $A = |e_a|$ (fija en $z = 0$) asociada con el modelo electrostático del sistema H_2^+ (Fig 3.4). La carga puntual $|e_a|(B)$ crece suavemente conforme aumenta el campo magnético B . La carga $A = |e_a|$ esta expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

La condición $e_a + 2e_d = -1$ junto con la relación $D = |e_d|$ fijan inmediatamente la función $D(B)$ (Figura 3.7).

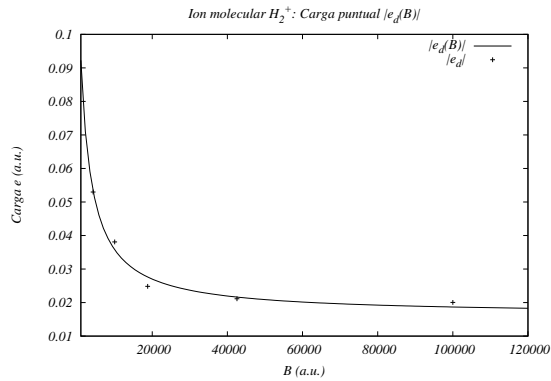


Figura 3.7: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la carga puntual $D = |e_d|$ (fija en $z = z_d$ y $z = -z_d$) asociada con el modelo electrostático del sistema H_2^+ . La carga puntual $|e_d|$ disminuye conforme aumenta el campo magnético B . La carga $D = |e_d|$ esta expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

En la Figura 3.8 se muestra en paralelo el comportamiento de las cargas puntuales $|e_a|$ y $|e_d|$ como función del campo magnético B .

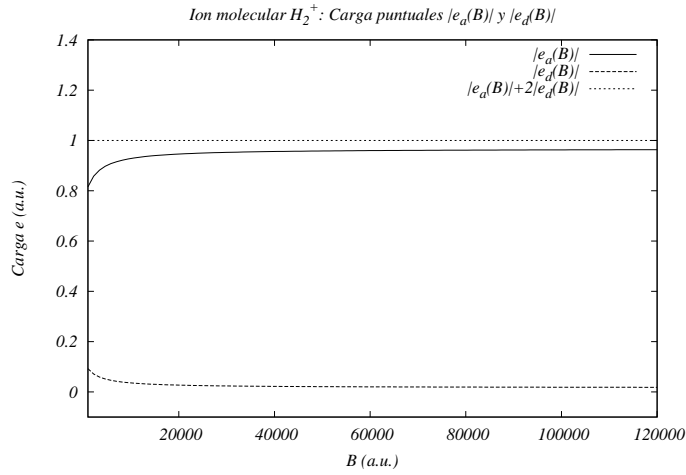


Figura 3.8: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Cargas puntuales $|e_a|$ y $|e_d|$ asociadas con el modelo electrostático del sistema H_2^+ (ver Figura 3.4). La carga electrónica esta expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

La interpolación del parámetro σ_a (este parámetro no se requiere para el cálculo de la energía E_{coul}) se lleva a cabo con la siguiente función:

$$\sigma_a(B) = \frac{a_{\sigma_a}}{1 + b_{\sigma_a} \log(1 + c_{\sigma_a}^2 B^2 + d_{\sigma_a}^4 B^4)}. \quad (3.13)$$

donde a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a} son parámetros.

La Tabla 3.5 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a}

a_{σ_a}	b_{σ_a}	c_{σ_a}	d_{σ_a}
1.60335	0.714944	0.902086	0.0174039

Tabla 3.5: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Parámetros a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a} que ajustan la varianza σ_a definida por el modelo electrostático del sistema H_2^+ (ec. 3.6).

La Figura 3.9 presenta el comportamiento de la varianza σ_a como función del campo magnético B .

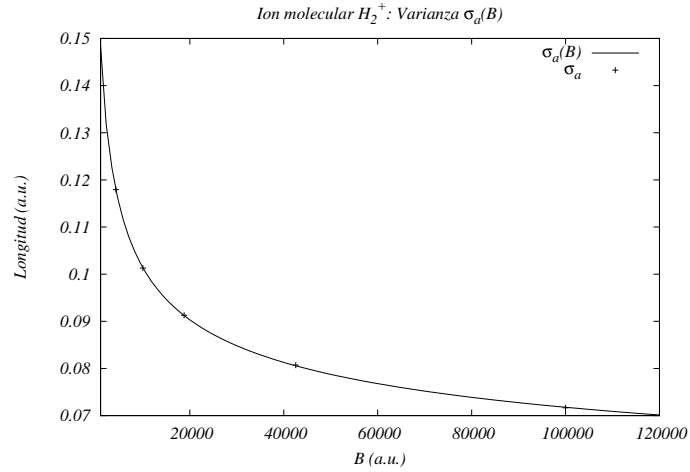


Figura 3.9: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la varianza σ_a asociada con el modelo electrostático del sistema H_2^+ (ec. 3.6). La varianza σ_a posee unidades de distancia, para la cual se emplean unidades atómicas.

En unidades adimensionales ($R_{eq} = 1$), la varianza σ_a decrece como función del campo magnético B .

La interpolación del parámetro σ_d (este parámetro no se requiere para el cálculo de la energía E_{coul}) se lleva a cabo utilizando la siguiente función:

$$\sigma_d(B) = \frac{a_{\sigma_d}}{1 + b_{\sigma_d} \log(1 + c_{\sigma_d}^2 B^2)}. \quad (3.14)$$

donde a_{σ_d} , b_{σ_d} y c_{σ_d} son parámetros.

La Tabla 3.6 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_{σ_d} , b_{σ_d} , y c_{σ_d} .

a_{σ_d}	b_{σ_d}	c_{σ_d}
0.229462	1.41931	9.02913e-05

Tabla 3.6: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Parámetros a_{σ_d} , b_{σ_d} y c_{σ_d} que ajustan la varianza σ_d definida por el modelo electrostático del sistema H_2^+ (ec. 3.6).

La Figura 3.10 presenta el comportamiento de la varianza σ_d como función del campo magnético B .

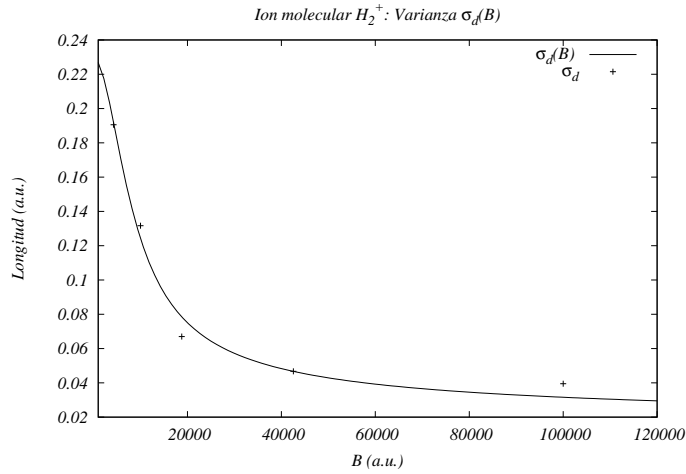


Figura 3.10: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Varianza $\sigma_d(B)$ asociada con el modelo electrostático del sistema H_2^+ . La varianza σ_d posee unidades de distancia, para la cual se emplean unidades atómicas.

La función empleada en la interpolación de la posición del centro z_d (Fig. 3.4) es la siguiente:

$$z_d(B) = \frac{a_d}{1 + b_d \log(1 + c_d^2 B^2 + d_d^4 B^4)}. \quad (3.15)$$

donde a_d , b_d , c_d y d_d son parámetros.

La elección de esta función así como de las demás funciones $R_{eq}(B)$, $\sigma_a(B)$ y $\sigma_d(B)$, se basa en ideas anteriores de Turbiner-Kaidalov-López [14], con las cuales se busca reproducir un comportamiento asintótico adecuado de $\langle |z| \rangle$ para campos magnéticos grandes.

La Tabla 3.7 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_d , b_d , c_d y d_d

a_d	b_d	c_d	d_d
2.03538	0.218175	1.02612	0.26816

Tabla 3.7: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Parámetros a_d , b_d , c_d y d_d que ajustan la posición del centro z_d definido por el modelo electrostático de cargas puntuales (ver Fig. 3.4).

La Figura 3.11 presenta el comportamiento de la posición del centro z_d como función del campo magnético B .

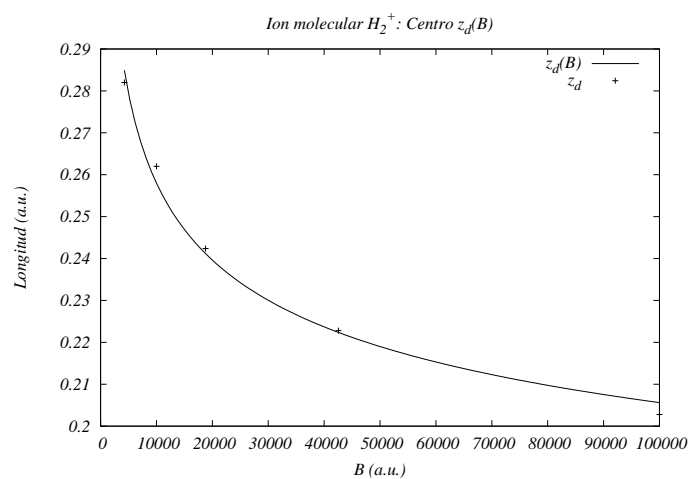


Figura 3.11: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la posición del centro z_d , las 2 cargas puntuales e_d se localizan en $z = \pm z_d$ respectivamente.

En la Figura 3.12 se muestra el comportamiento de la posición del centro z_d en unidades adimensionales para las cuales $R_{eq} = 1$.

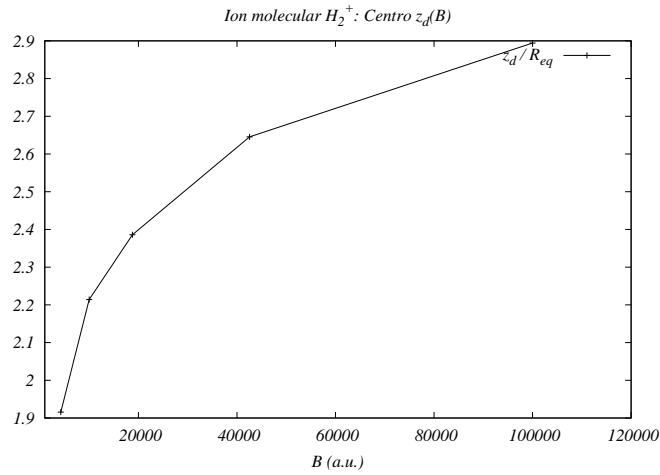


Figura 3.12: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Posición del centro z_d en unidades adimensionales para las cuales $R_{eq} = 1$. La distancia R_{eq} denota la separación entre los 2 protones del sistema H_2^+ . En el rango de campos magnéticos considerado, el centro z_d no se localiza entre la posición de los 2 protones de la molécula H_2^+ .

Con las funciones $R_{eq}(B)$, $A(B)$, $D(B)$, y $z_d(B)$ se obtiene una aproximación analítica de la energía de interacción coulombiana $E_{coul} = E_{coul}(R_{eq}, A = |e_a|, D = |e_d|, z_d)$ del sistema H_2^+ (ec 3.9), la cual se muestra en la Figura 3.13 .

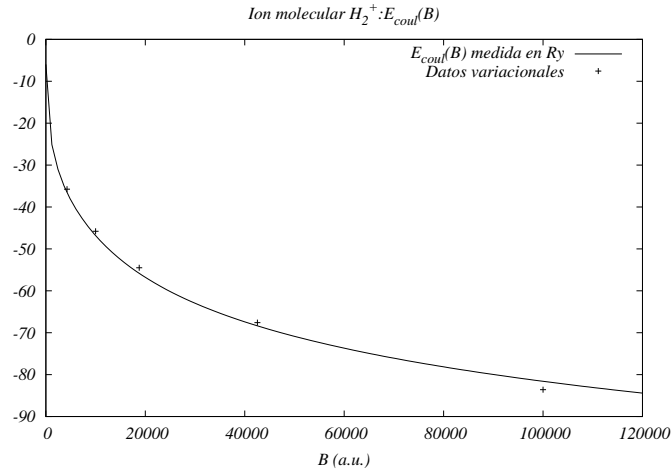


Figura 3.13: H_2^+ estado $1\sigma_g$: Aproximación analítica como función del campo magnético B de la energía de interacción coulombiana E_{coul} de la molécula H_2^+ .

En el rango de campos magnéticos $4255 \leq B \leq 100000$ a.u., las características y resultados del modelo electrostático (Fig. 3.4) que se propone para el estudio de la molécula H_2^+ en campos magnéticos fuertes son las siguientes:

- Mediante una aproximación electrostática se pretende simular cualitativa y cuantitativamente las características de la molécula H_2^+ en campos magnéticos intensos. El sistema H_2^+ en presencia de campos magnéticos intensos puede ser descrito mediante una configuración colineal de cargas puntuales a lo largo del eje z (dirección del campo magnético B) constituida de 2 protones (ubicados en $z = \pm \frac{R_{eq}}{2}$) y 3 fragmentos de electrón (localizados e_a en el punto medio de la línea que une los 2 protones y los 2 fragmentos restantes e_d en $z = \pm z_d$ respectivamente). Para este arreglo de cargas puntuales se obtiene una expresión analítica para la energía de interacción coulombiana E_{coul} como función del campo magnético B , la siguiente Tabla muestra los valores de E_{coul} vs E_b :

$B(a.u.)$	$E_{coul}(Ry)$	$-E_b(Ry)$	$\frac{ E_{coul}-E_b }{ E_b }$
4255	-36.5454	-35.7538	0.022140
10000	-46.8141	-45.7970	0.022208
18782	-55.8387	-54.5016	0.024533
42553	-68.3648	-67.5826	0.011573
100000	-81.5999	-83.5814	0.023707

Tabla 3.8: H_2^+ estado $1\sigma_g$: E_{coul} vs E_b , el error relativo de la energía de interacción coulombiana E_{coul} respecto de la energía de amarre variacional $-E_b$ es menor al 3% para los campos magnéticos considerados. Las energías E_{coul} y E_b se miden en Rydbergs (Ry).

- La carga e_a localizada en $z = 0$ (punto medio entre los 2 protones del sistema H_2^+) constituye mas del 80% de la carga electrónica del sistema H_2^+ y aumenta con el campo magnético B , mientras la carga puntual e_d que se ubica en $z = \pm \frac{(R_{eq}+z_d)}{2}$ disminuye.
- **El modelo electrostático propuesto predice la existencia de la molécula H_2^+ para cualquier valor del campo magnético B ,** para campos magnéticos $B > 10$ a.u., $E_{coul}(B)$ es una función suave, decreciente y menor que cero; el sistema H_2^+ se encuentra más ligado conforme aumenta el campo magnético B .
- Debido a que la carga $|e_d|$, localizada afuera de la distancia de equilibrio R_{eq} , es muy pequeña comparada con la carga $|e_a|$ localizada en $z = 0$ (centro de la cadena molecular), uno podría suponer que los resultados anteriores no se modifican drásticamente, y en efecto así sucede. Al considerar $|e_a| = 1$, es decir $|e_d| = 0$, el error de la energía de interacción coulombiana E_{coul} respecto de la energía de amarre variacional E_b es menor al 5.5% y la interpolación del perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad electrónica Ψ_{trial}^2 presenta el mismo comportamiento. Como se puede observar en la Figura 3.3, la interpolación del perfil $\Psi^2(z)$ no es muy buena cerca del punto $z = 0$, sin embargo el comportamiento cualitativo del perfil $\Psi^2(z)$ obtenido es correcto.

3.2. El ion molecular H_3^{2+}

3.2.1. Introducción

Dentro de la aproximación (de orden cero) de Born-Oppenheimer, el primer ion molecular *exótico* H_3^{2+} aparece alrededor de $B \sim 10^2$ a.u. en la denominada configuración lineal, paralela al campo magnético B (ver Figura 3.14). Para campos magnéticos de $10^{13}G$ a $4.414 \times 10^{13}G$ el sistema multiprotónico de un electrón mas estable (con menor energía total) corresponde al sistema molecular *exótico* H_3^{2+} .

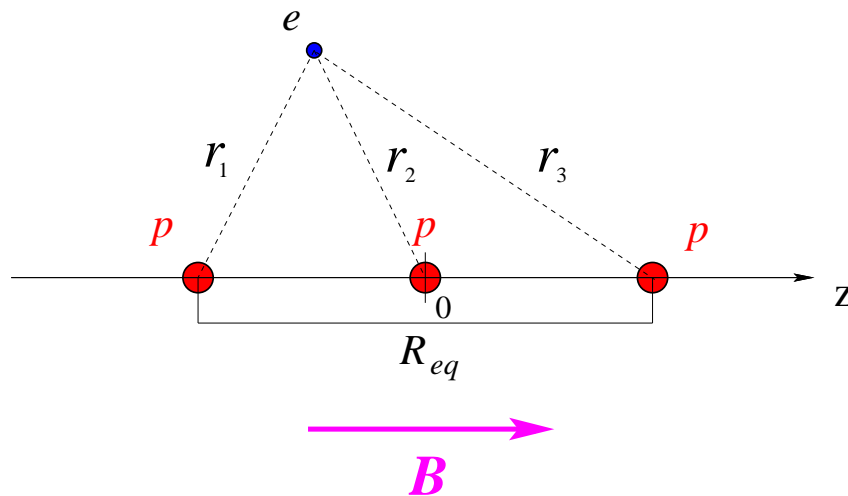


Figura 3.14: El ion molecular H_3^{2+} en configuración paralela en un campo magnético uniforme y constante $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. A lo largo del eje z , puntos $z = 0$ y $z = \pm \frac{R_{eq}}{2}$, se localizan los 3 protones del sistema H_3^{2+} indicados con una p , el simbolo e denota al electrón y r_i ($i = 1, 2, 3$) corresponde a la distancia entre el electrón e y el i -ésimo protón. R_{eq} es la distancia de equilibrio del sistema.

El Hamiltoniano que describe al sistema H_3^{2+} cuando el campo magnético se orienta a lo largo de la dirección del eje z , $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, puede ser escrito como ⁷:

⁷Se emplean unidades atómicas ($\hbar = m_e = e = 1$), sin embargo, las energías son expresadas en Rydbergs (Ry). El campo magnético B esta dado en unidades atómicas con un factor de conversión $B_0 = 2.35 \times 10^9 G$.

$$\hat{\mathcal{H}} = \left(-\nabla^2 + \frac{B^2}{4}\rho^2 \right) - 2 \sum_{i=1}^3 \frac{1}{r_i} + \frac{10}{R_{eq}} + B(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z), \quad (3.16)$$

donde los simbolos poseen su significado físico habitual usado en el presente trabajo.

Para el sistema H_3^{2+} , los resultados variacionales de Turbiner-López fueron obtenidos con una función de prueba⁸ $\Psi_{trial}(z, \rho; \{\alpha\})$ de 6 términos, los cuales dependen de 22 parámetros libres incluyendo la distancia R_{eq} . Es una superposición lineal de funciones de onda, entre las cuales las hay del tipo Heitler-London, Hund-Mulliken y Guillemin-Zener.

$$\Psi_{trial} = A_1\psi_1 + A_2\psi_2 + A_3\psi_3 + A_4\psi_4 + A_5\psi_5 + A_6\psi_6, \quad (3.17)$$

donde ψ_1 es una función de onda tipo Heitler-London (interacción *coherente* entre el electrón y cada uno de los protones) multiplicada por la función de onda $e^{-\rho^2 \frac{B}{4}}$ del estado base de los orbitales de Landau.

$$\psi_1(z, \rho; \{\alpha\}) = e^{-\alpha_1(r_1+r_2+r_3)} e^{-\beta_1 \rho^2 \frac{B}{4}},$$

La función ψ_2 corresponde a una función de onda tipo Hund-Mulliken (interacción *incoherente*, descripción del sistema a grandes distancias) multiplicada por la función de onda $e^{-\rho^2 \frac{B}{4}}$ del estado base de los orbitales de Landau.

$$\psi_2(z, \rho; \{\alpha\}) = (e^{-\alpha_2 r_1} + e^{-\alpha_2 r_2} + e^{-\alpha_2 r_3}) e^{-\beta_2 \rho^2 \frac{B}{4}},$$

La función ψ_3 es una función de onda que describe un posible decaimiento " $H_3^{2+} \rightarrow H_2^+ + p$ ", multiplicada por el factor $e^{-\rho^2 \frac{B}{4}}$ que corresponde al estado base de los orbitales de Landau.

$$\psi_3(z, \rho; \{\alpha\}) = (e^{-\alpha_3(r_1+r_2)} + e^{-\alpha_3(r_2+r_3)} + e^{-\alpha_3(r_3+r_1)}) e^{-\beta_3 \rho^2 \frac{B}{4}},$$

⁸Se hace uso de la abreviación $\{\alpha\}$ para denotar el conjunto de parámetros variacionales.

La función ψ_4 es una función que describe una situación en la cual se tienen un proton y 2 átomos de Hidrógeno multiplicada por el factor $e^{-\rho^2 \frac{B}{4}}$ que corresponde al estado base de los orbitales de Landau.

$$\begin{aligned} \psi_4(z, \rho; \{\alpha\}) = & (e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_2} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_3} + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_1}) e^{-\beta_4 \rho^2 \frac{B}{4}} \\ & + (e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_4 r_2} + e^{-\alpha_5 r_2 - \alpha_4 r_3} + e^{-\alpha_5 r_3 - \alpha_4 r_1}) e^{-\beta_4 \rho^2 \frac{B}{4}} \end{aligned}$$

La función ψ_5 es la multiplicación de una función de onda que describe una mezcla de estados H_2^+ y H , por la función de onda $e^{-\rho^2 \frac{B}{4}}$ del estado base de los orbitales de Landau. Por su parte la función ψ_6 es una función de onda del tipo denominado termino general (descripción de la mezcla de 3 átomos de Hidrógeno "H + H + H") multiplicada por la función de onda $e^{-\rho^2 \frac{B}{4}}$ del estado base de los orbitales de Landau (ver detalles en [11]).

En la siguiente tabla se muestran los resultados variacionales obtenidos por Turbiner-López [11] para la distancia de equilibrio R_{eq} (Fig. 3.14) y energía de amarre E_b del estado base como función del campo magnético B . Para $B \leq 18782$ a.u. los resultados son tomados de la referencia [11].

B (a.u.)	E_b (Ry)	R_{eq} (a.u.)
425	15.1580	0.690
1000	20.7829	0.518
4255	34.3905	0.331
10000	45.4081	0.260
18782	55.2311	0.219

Tabla 3.9: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Resultados variacionales para la distancia de equilibrio R_{eq} y energía de amarre E_b como función del campo magnético B . La energía de amarre E_b se define como $E_b = B - E_T$, donde E_T es la energía electrónica total mas la energía coulombiana (repulsiva) entre los protones. Es evidente que la energía E_b es igual a la energía de ionización.

3.2.2. Modelo electrostático de cargas puntuales

En esta sección se presenta un modelo electrostático de cargas puntuales para el estado base $1\sigma_g$ del ion molecular H_3^{2+} en campos magnéticos intensos en el rango de $425 \leq B \leq 18782$ a.u. El modelo es unidimensional y su esencia el

caracter puntual de la distribución de carga. En el se describe, como función del campo magnético, una configuración de cargas puntuales localizadas a lo largo del eje z (dirección del campo magnético B). Para tal configuración, la energía electrostática (coulombiana) del sistema es muy cercana al negativo de la energía de amarre variacional E_b correspondiente. En el modelo, la distancia entre protones del ion molecular H_3^+ mas externos coincide con la respectiva distancia de equilibrio R_{eq} . Al tratar con un sistema unidimensional, en primera instancia se puede considerar una densidad lineal de carga electrónica, sin embargo rapidamente se revela un inconveniente, la energía de interacción diverge en los puntos donde se localizan los centros cargados. Para evitar una energía de interacción divergente, se propone una distribución puntual de carga electrónica. En este caso existen distintas configuraciones para las cuales la energía electrostática (coulombiana) del sistema es muy cercana al negativo de la energía de amarre variacional E_b correspondiente. Para reducir significativamente esta ambigüedad, con base en la correspondiente función de prueba Ψ_{trial} (ec. 3.17) se define una densidad lineal de carga electrónica a lo largo del eje z . Despues, el modelar esta densidad lineal de carga mediante una superposición de distribuciones gaussianas nos permitirá establecer el valor y la posición de las cargas puntuales del modelo electrostático.

La motivación del modelo se sustenta en que respecto a la situación en la cual el campo magnético B no esta presente, la nube electrónica se comprime considerablemente en la dirección transversal al campo magnético B conforme aumenta este último dando origen a la formación de una estructura electrónica elongada, el campo magnético crea una especie de canal que delimita el movimiento del electrón y cuyo radio (para campos magnéticos muy intensos esencialmente igual al radio ciclotrónico de un electrón) se vuelve mas y mas pequeño al aumentar el campo magnético B , y por otra parte la densidad de probabilidad Ψ_ρ^2 del estado base $1\sigma_g$ como función de ρ (que se obtiene al integrar Ψ_{trial}^2 en la variable z), donde ρ denota la distancia transversal del electrón al eje molecular (eje z), no posee nodos, en particular en el punto $\rho = 0$. En este sentido, una aproximación natural es suponer que en el estado base $1\sigma_g$ la nube electrónica tiende a concentrarse "sobre" el eje z conforme aumenta el campo magnético B formándose asi un sistema casi unidimensional. Lo anterior da lugar a un nuevo tipo de configuración electrostática estable, inusual desde el punto de vista atómico-molecular: Sistemas Coulombianos estables en un dominio cuasi-unidimensional. De esta manera un estudio electrostático tiene sentido y podría aportar información

acerca de la existencia de sistemas moleculares exóticos [9]. No se pretende reducir el estudio del ion H_3^{2+} a un problema cuántico unidimensional, no se define un potencial de coulomb efectivo o algo similar, al contrario se consideran modelos electrostático simples inspirados en la forma de la distribución de probabilidad electrónica empleada en cálculos variacionales muy precisos.

Cálculos electrostáticos

A partir de las funciones de prueba variacionales ⁹ Ψ_{trial} (ec. 3.17) para el estudio del estado base $1\sigma_g$ de la molécula H_3^{2+} en campos magnéticos intensos [11], se calcula el perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad de probabilidad electrónica a lo largo del eje z , el cual definimos como

$$\Psi^2(z) \equiv \frac{\int \Psi_{trial}^2 \rho d\rho d\phi}{\int \Psi_{trial}^2 d\mathbf{r}}. \quad (3.18)$$

\mathbf{r} denota al vector de posición del electrón¹⁰.

En otras palabras, se obtiene la distribución marginal en la variable z de la densidad de probabilidad Ψ_{trial}^2 .

La elección de la función Ψ_{trial} esta basada en argumentos físicos relevantes del sistema molecular en estudio ([13]). El perfil de la densidad electrónica $\Psi^2(z)$ es obtenido numéricamente. Para esto se tomó el programa desarrollado por Turbiner-Lopez para los cálculos variacionales y se adaptó para obtener un conjunto suficiente de puntos del perfil $\Psi^2(z)$. La Figura 3.15 muestra el perfil $\Psi^2(z)$ para diferentes valores del campo magnético B . En general, el perfil $\Psi^2(z)$ presenta un máximo en el centro de la cadena molecular H_3^{2+} y dos puntos de inflexión simétricos. El perfil $\Psi^2(z)$ es una función par y decrece rápidamente conforme $|z| \rightarrow \infty$, para fines prácticos $\Psi^2(z) = 0$ a partir de $|z| > 10R_{eq}$. En comparación con el sistema H_2^+ , el perfil $\Psi^2(z)$ de la molécula H_3^{2+} posee mas estructura.

⁹Debido a que la amplitud de probabilidad Ψ_{trial} del estado base es una función real basta considerar unicamente su cuadrado Ψ_{trial}^2 para determinar la densidad electrónica.

¹⁰Se utilizan coordenadas cilíndricas (ρ, ϕ, z) .

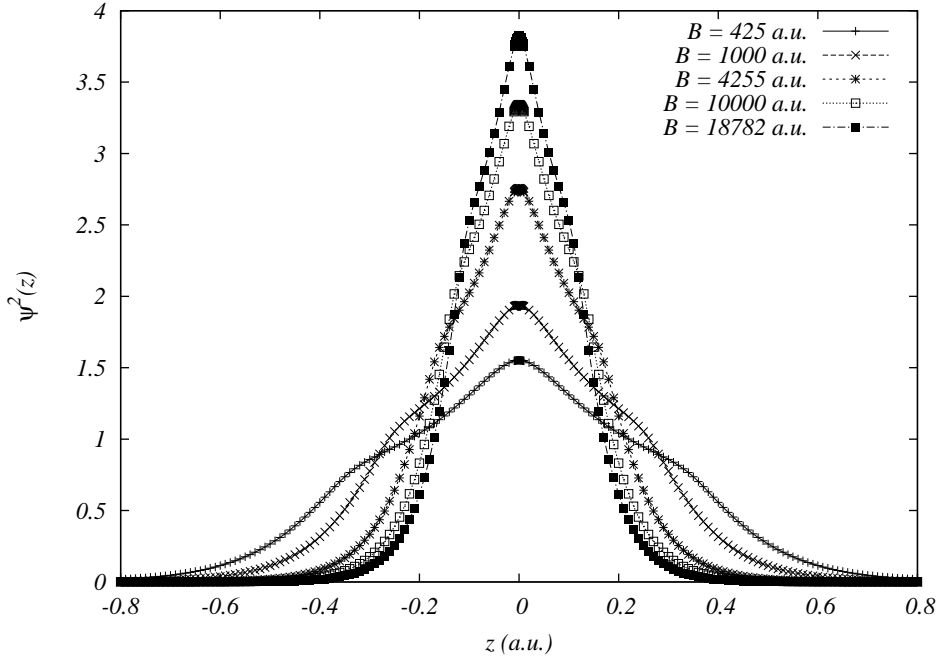


Figura 3.15: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad electrónica Ψ_{trial}^2 para diferentes valores del campo magnético B (a.u.). El máximo del perfil $\Psi^2(z)$ se localiza en la posición del protón central ($z = 0$) que coincide con el punto medio entre los protones mas externos de la molécula H_3^{2+} , el perfil $\Psi^2(z)$ se vuelve más angosto conforme aumenta el campo magnético B . A diferencia de los perfiles $\Psi^2(z)$ del sistema H_2^+ , en este caso se presenta una estructura en forma de hombros, los cuales aparecen alrededor de la posición de los protones mas externos del ion molecular H_3^{2+} .

Con el propósito de obtener una aproximación analítica para la densidad $\Psi^2(z)$ con la cual trabajar mas adelante, se realiza una interpolación de $\Psi^2(z)$ utilizando una suma de 4 funciones gaussianas normalizadas a su amplitud (en las siguientes páginas se hara claro porque se consideraron 4 funciones gaussianas y no 3) de la forma:

$$F(z) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma_a^2}} \left(e^{-\frac{(z-z_a)^2}{2\sigma_a^2}} + e^{-\frac{(z+z_a)^2}{2\sigma_a^2}} \right) + \frac{D}{\sqrt{2\pi\sigma_d^2}} \left(e^{-\frac{(z-z_d)^2}{2\sigma_d^2}} + e^{-\frac{(z+z_d)^2}{2\sigma_d^2}} \right). \quad (3.19)$$

Con 6 parámetros de interpolación A , z_a , σ_a , D , z_d y σ_d que dependen del campo magnético B y se comportan suavemente con B . Debido a la condición de normalización, se tienen no 6 sino 5 parámetros de interpolación libres. La Figura 3.16 muestra el perfil de la densidad $\Psi^2(z)$ y su correspondiente interpolación $F(z)$ para un campo magnético de 10000 a.u.

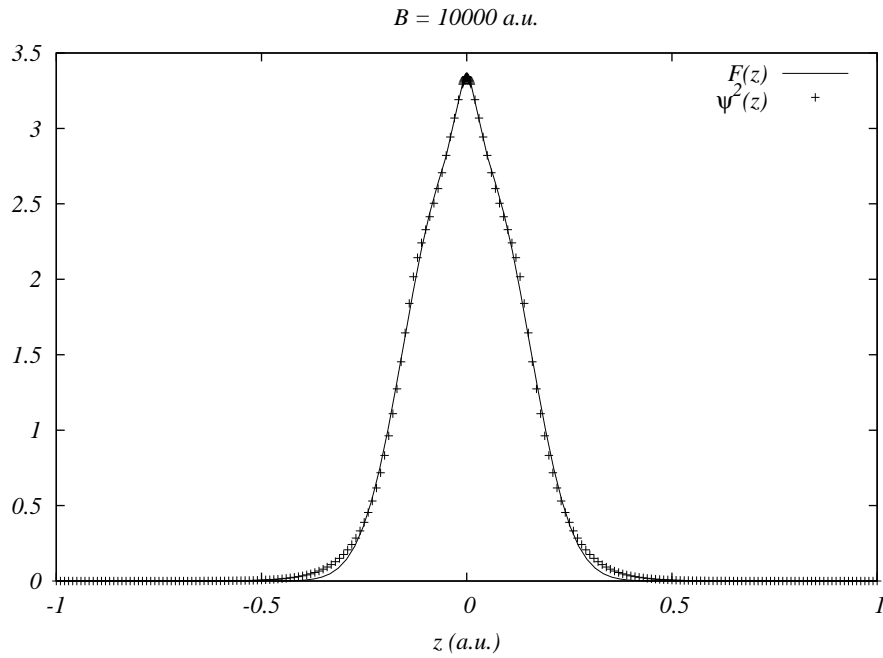


Figura 3.16: H_3^+ estado $1\sigma_g$: Perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad electrónica Ψ_{trial}^2 con su correspondiente función de interpolación $F(z)$ (eq. 3.19) para un campo magnético B de 10000 a.u. .

La Tabla 3.10 muestra la evolución de los parámetros A , z_a , σ_a , D , z_d y σ_d como función del campo magnético B .

B (a.u.)	A	z_a	σ_a	D	z_d	σ_d
425	0.45811	0.19696	0.19563	0.04188	0.04429	0.05852
1000	0.46049	0.15537	0.15274	0.03950	0.03061	0.05098
4255	0.47918	0.09948	0.11028	0.02081	0.00931	0.03337
10000	0.48609	0.07793	0.09310	0.01390	0.00443	0.02422
18782	0.48957	0.06562	0.08293	0.01042	0.00258	0.01899

Tabla 3.10: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Parámetros de interpolación A , z_a , σ_a , D , z_d y σ_d como función del campo magnético B . La amplitud D disminuye mientras la amplitud A aumenta conforme crece el campo magnético B , lo cual esta en acuerdo con el hecho de que la nube electrónica tiende a concentrarse en una región cada vez mas pequeña alrededor del punto $z = 0$ al aumentar B . El cambio de los parámetros como función del campo magnético B es suave. Además de la condición de normalización, la interpolación del perfil $\Psi^2(z)$ estuvo sujeta a una condición adicional que se explica mas adelante.

En el modelo electrostático que se presenta, la densidad de probabilidad $\Psi^2(z)$ es multiplicada por la carga del electrón ($e = -1$ en unidades atómicas) para obtener una densidad lineal de carga electrónica:

$$\lambda(z) = e * \Psi^2(z) = -F(z). \quad (3.20)$$

De las ecuaciones (3.19) y (3.20) se concluye que los parámetros A y D representan físicamente fragmentos $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ de la carga electrónica.

$$\int F(z)dz = 2e_a + 2e_d = -1. \quad (3.21)$$

Para evitar singularidades en la energía de interacción coulombiana E_{coul} , el estado base $1\sigma_g$ de la molécula H_3^{2+} , al igual que el estado base $1\sigma_g$ de la molécula H_2^+ , se modela mediante un sistema de cargas puntuales.

La Figura 3.17 muestra la configuración del modelo electrostático para el sistema H_3^{2+} .

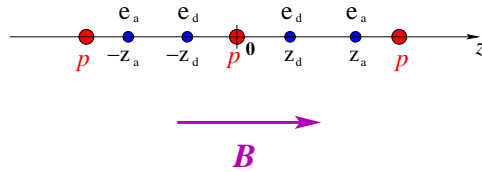


Figura 3.17: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Modelo electrostático, sobre el eje z se localizan los 3 protones del sistema H_3^{2+} y un conjunto de cargas puntuales (4 en la figura mostrada) asociadas al electrón.

A continuación se calcula la energía de interacción coulombiana E_{coul} del sistema H_3^{2+} , $E_{coul} = E_{coul}(R_{eq}, A = |e_a|, z_a, D = |e_d|, z_d)$. Esta energía toma en cuenta únicamente la interacción repulsiva entre protones ($p - p$) y la interacción atractiva entre estos últimos con cada uno de los fragmentos de electrón ($p - e_a; p - e_d$), no se consideran autointeracciones del electrón, por ejemplo la interacción de la carga puntual e_a con la e_d (el electrón no interactúa consigo mismo). A continuación se muestra la expresión de la energía coulombiana E_{coul} (en Rydbergs):

$$E_{coul} = 2 \left(\frac{5}{R_{eq}} + \frac{2e_a}{|\frac{R_{eq}}{2} - z_a|} + \frac{2e_a}{|\frac{R_{eq}}{2} + z_a|} + \frac{2e_d}{|\frac{R_{eq}}{2} - z_d|} + \frac{2e_d}{|\frac{R_{eq}}{2} + z_d|} + \frac{2e_a}{z_a} + \frac{2e_d}{z_d} \right) \quad (3.22)$$

Además de la condición de normalización, la interpolación del perfil $\Psi^2(z)$ - via la función $F(z)$ (ec. 3.19)- estuvo sujeta a la condición $E_{coul} \approx -E_b$. En la práctica: (1) se expresó el parámetro $A = |e_a|$ en términos de $D = |e_d|, z_d, R_{eq}$ y E_{coul} utilizando (3.22) junto con la condición $E_{coul} = -E_b$, (2) enseguida se realizó la interpolación del perfil $\Psi^2(z)$, y (3) finalmente se llevó a cabo la normalización. Es claro que este último paso solo modifica los valores de los parámetros $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ obtenidos en (2).

Finalmente se realiza una interpolación de los parámetros A, z_a, σ_a, D, z_d y σ_d que dependen del campo magnético B .

3.2.3. Resultados y discusión

En esta sección se presentan las interpolaciones para la distancia de equilibrio R_{eq} y parámetros $A, z_a, \sigma_a, D, z_d, \sigma_d$ que definen la densidad lineal de carga electrónica $\lambda(z)$ (ec. 3.20), como función del campo magnético B . Se insiste en que los parámetros $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ poseen el significado físico de cargas puntuales efectivas (ver Figura 3.17).

La función propuesta para realizar la interpolación de la distancia de equilibrio R_{eq} (Fig. 3.14) del sistema H_2^+ es la siguiente:

$$R_{eq}(B) = \frac{a_{eq}}{1 + b_{eq} \log(1 + c_{eq}^2 B^2 + d_{eq}^4 B^4)}. \quad (3.23)$$

donde a_{eq}, b_{eq}, c_{eq} y d_{eq} son parámetros.

La Tabla 3.11 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_{eq}, b_{eq}, c_{eq} y d_{eq} .

a_{eq}	b_{eq}	c_{eq}	d_{eq}
0.876122	0.330847	0.00263881	0.000478835

Tabla 3.11: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Parámetros a_{eq}, b_{eq}, c_{eq} y d_{eq} que ajustan la distancia de equilibrio R_{eq} , donde R_{eq} denota la distancia entre los 2 protones mas externos de la molécula H_3^{2+} .

La densidad lineal de carga electrónica $\lambda(z)$ (ec. 3.20) no depende explícitamente de la distancia de equilibrio R_{eq} , es decir, esta distancia no es un parámetro del modelo electrostático sino un dato inicial que corresponde al valor obtenido por Turbinder-López [11] con el método variacional expuesto previamente. Para campos magnéticos grandes, el lado derecho de la ecuación (3.23) se comporta como $\sim (\log B)^{-1}$, como debería ser de acuerdo a argumentos cualitativos [14].

La Figura 3.18 exhibe el comportamiento de la función $R_{eq}(B)$:

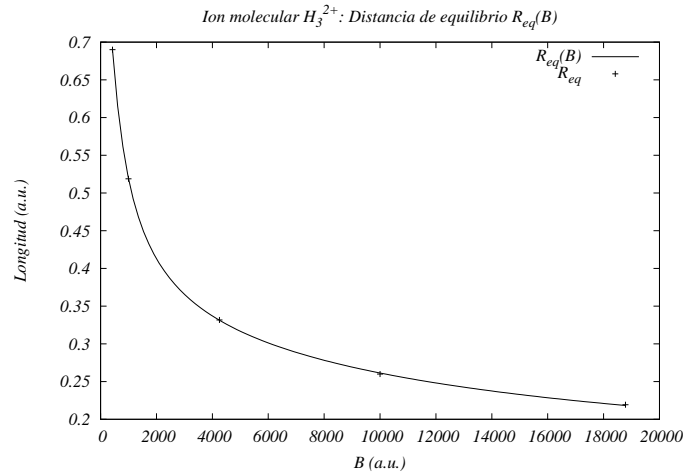


Figura 3.18: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la distancia de equilibrio R_{eq} (Fig. 3.14). El comportamiento de $R_{eq}(B)$ (ec. 3.23) como función del campo magnético B es suave, conforme aumenta este último la distancia R_{eq} disminuye. La distancia de equilibrio R_{eq} está dada en unidades atómicas (a.u.).

En relación al parámetro $A = |e_a|$, es importante notar que constituye más del 90% de la carga electrónica del ion H_3^{2+} . Se propone la siguiente función para realizar la interpolación de la carga puntual $A = |e_a|$ asociada al modelo electrostático del sistema H_3^{2+} (ver Figura 3.17):

$$A(B) = \frac{a_A + b_A B}{c_A + d_A B}. \quad (3.24)$$

donde a_A, b_A, c_A y d_A son parámetros.

La Tabla 3.12 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_A, b_A, c_A y d_A .

a_A	b_A	c_A	d_A
1.16335	0.000444025	2.57928	0.000895058

Tabla 3.12: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Parámetros a_A, b_A, c_A y d_A que ajustan la carga puntual $A = |e_a|$ (fija en $z = \pm z_a$) asociada con el modelo electrostático del sistema H_3^{2+} . Para $B \rightarrow \infty$ se tiene que $A(B) \rightarrow \frac{b_A}{d_A} = 0.496$.

La Figura 3.19 exhibe el comportamiento de la carga puntual $|e_a(B)|$ asociada con el modelo electrostático del sistema H_3^{2+} .

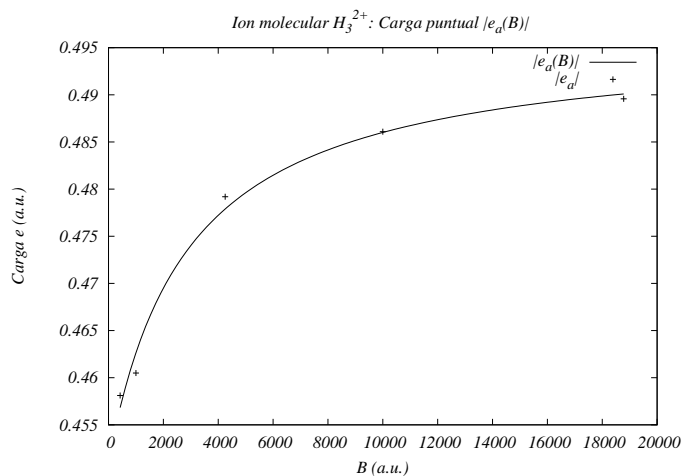


Figura 3.19: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Evolución de la carga puntual $A = |e_a|$ (fija en $z = \pm z_a$) asociada con el modelo electrostático del sistema H_3^{2+} (Fig. 3.17). La carga puntual $|e_a|(B)$ crece suavemente conforme aumenta el campo magnético B . La carga $A = |e_a|$ esta expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

La condición $2e_a + 2e_d = -1$ junto con la relación $D = |e_d|$ fijan inmediatamente la función $D(B)$ (ver Figura 3.20).

En la Figura 3.21 se muestra en paralelo el comportamiento de las cargas puntuales $|e_a|$ y $|e_d|$ como función del campo magnético B .

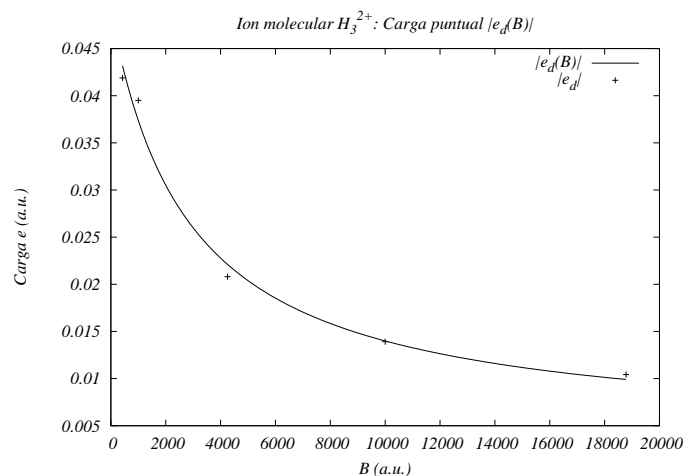


Figura 3.20: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la carga puntual $D = |e_d|$ (fija en $z = z_d$ y $z = -z_d$) asociada con el modelo electrostático del sistema H_3^{2+} (Fig. 3.17). La carga puntual $|e_d|$ disminuye conforme aumenta el campo magnético B . La carga $D = |e_d|$ esta expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

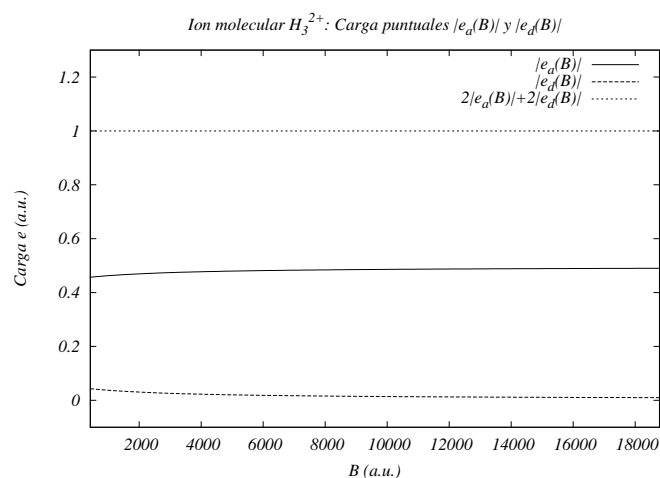


Figura 3.21: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Cargas puntuales $|e_a|$ y $|e_d|$ asociadas con el modelo electrostático del sistema H_3^{2+} (Fig. 3.17). La carga electrónica esta expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

La interpolación del parámetro σ_a -este parámetro no se requiere para el cálculo de la energía E_{coul} (eq. 3.22)- se lleva a cabo con la siguiente función:

$$\sigma_a(B) = \frac{a_{\sigma_a}}{1 + b_{\sigma_a} \log(1 + c_{\sigma_a}^2 B^2 + d_{\sigma_a}^4 B^4)}. \quad (3.25)$$

donde a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a} son parámetros.

La Tabla 3.13 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a}

a_{σ_a}	b_{σ_a}	c_{σ_a}	d_{σ_a}
3.92837	1.82116	0.273351	0.0286939

Tabla 3.13: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Parámetros a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a} que ajustan la varianza σ_a definida por el modelo electrostático del sistema H_3^{2+} (eq. 3.22).

La Figura 3.22 presenta el comportamiento de la varianza σ_a como función del campo magnético B .

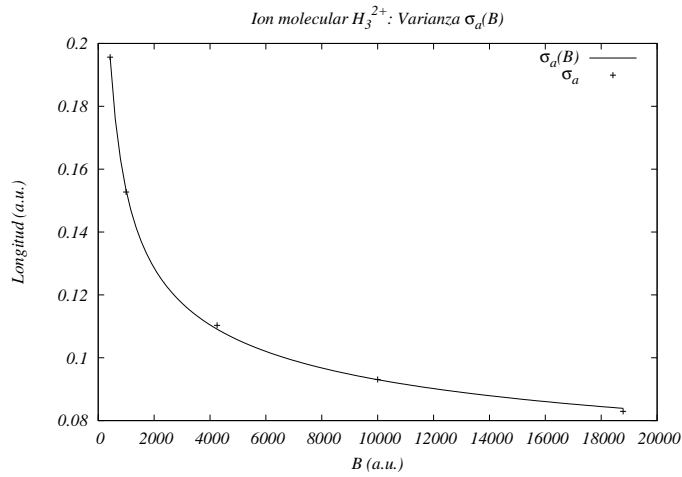


Figura 3.22: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la varianza σ_a asociada con el modelo electrostático del sistema H_3^{2+} . La varianza σ_a posee unidades de distancia, para la cual se emplean unidades atómicas.

La interpolación del parámetro σ_d se lleva a cabo utilizando la siguiente función:

$$\sigma_d(B) = \frac{a_{\sigma_d}}{1 + b_{\sigma_d} \log(1 + c_{\sigma_d}^2 B^2)} \left(\frac{1 + d_{\sigma_d} B}{1 + B} \right). \quad (3.26)$$

donde a_{σ_d} , b_{σ_d} , c_{σ_d} y d_{σ_d} son parámetros.

La Tabla 3.14 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_{σ_d} , b_{σ_d} , c_{σ_d} y d_{σ_d} .

a_{σ_d}	b_{σ_d}	c_{σ_d}	d_{σ_d}
4.11093	0.406228	0.000371376	0.0120603

Tabla 3.14: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Parámetros a_{σ_d} , b_{σ_d} , c_{σ_d} y d_{σ_d} que ajustan la varianza σ_d definida por el modelo electrostático del sistema H_3^{2+} .

La Figura 3.23 presenta el comportamiento de la varianza σ_d como función del campo magnético B .

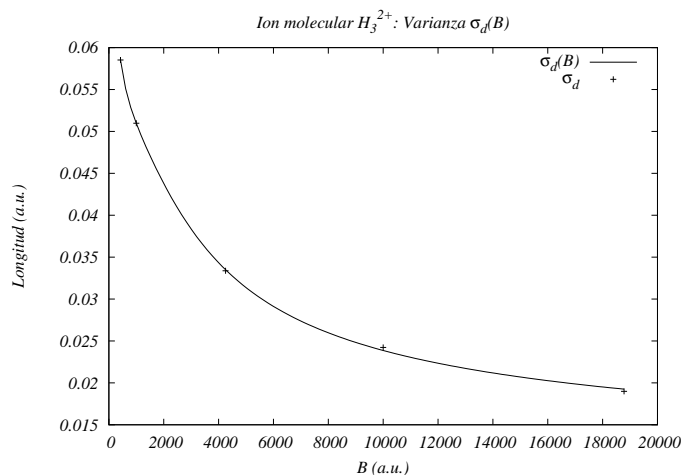


Figura 3.23: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Varianza $\sigma_d(B)$ asociada con el modelo electrostático del sistema H_3^{2+} . La varianza σ_d posee unidades de distancia, para la cual se emplean unidades atómicas.

Con la analogía (de caracter funcional) $z_a, z_d \sim \langle |z| \rangle$ y siguiendo ideas anteriores de Turbiner-Kaidalov-López [14], la función empleada en la interpolación de z_a es la siguiente:

$$z_a(B) = \frac{a_a}{1 + b_a \log(1 + c_a^2 B^2 + d_a^4 B^4)}. \quad (3.27)$$

donde a_a, b_a, c_a y d_a son parámetros.

La elección de esta función así como de las funciones $R_{eq}(B)$, $\sigma_a(B)$ y $\sigma_d(B)$, se basa en ideas anteriores de Turbiner-Kaidalov-López [14], con las cuales se busca reproducir un comportamiento asintótico adecuado del "tamaño" del ion molecular para campos magnéticos grandes.

La Tabla 3.15 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_a, b_a, c_a y d_a .

a_a	b_a	c_a	d_a
1.63339	1.33422	0.0345569	0.00403821

Tabla 3.15: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Parámetros a_a, b_a, c_a y d_a que ajustan la posición del centro z_a definido por el modelo electrostático de cargas puntuales (Fig. 3.17).

La Figura 3.24 presenta el comportamiento de la posición del centro z_a como función del campo magnético B .

Análogamente la función empleada en la interpolación de z_d es la siguiente:

$$z_d(B) = \frac{a_d}{1 + b_d \log(1 + c_d^2 B^2)} \left(\frac{1 + d_d B}{1 + B} \right). \quad (3.28)$$

donde a_d, b_d, c_d y d_d son parámetros.

La Tabla 3.16 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_d, b_d, c_d y d_d .

a_d	b_d	c_d	d_d
7.16592	3.08354	0.000246174	0.00405148

Tabla 3.16: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Parámetros a_d, b_d, c_d y d_d que ajustan la posición del centro z_d definido por el modelo electrostático de cargas puntuales (Fig. 3.17).

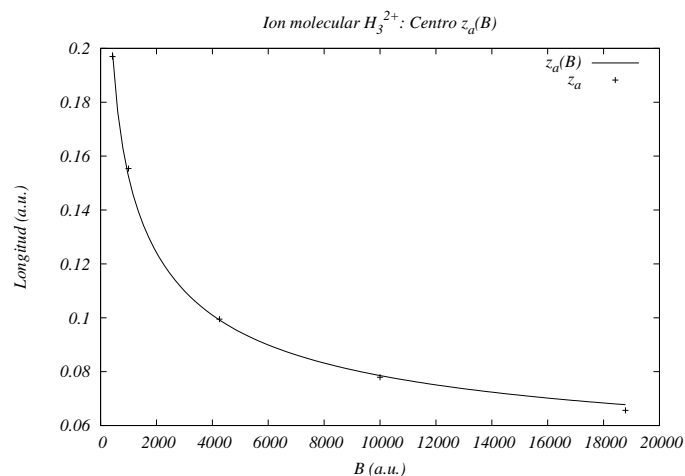


Figura 3.24: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la posición del centro z_a , las 2 cargas puntuales e_a se localizan en $z = \pm z_a$ respectivamente.

La Figura 3.25 presenta el comportamiento de la posición del centro z_d como función del campo magnético B .

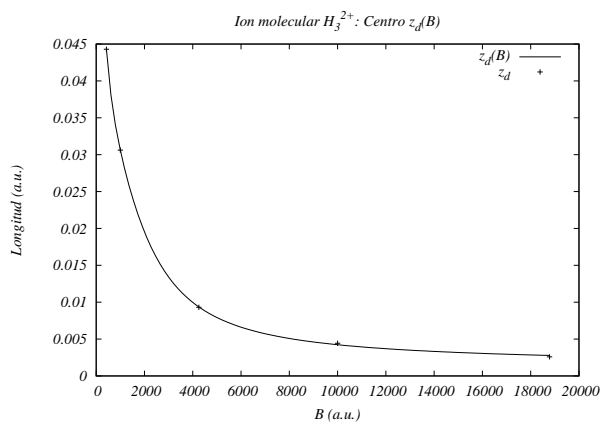


Figura 3.25: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B del centro z_d , las 2 cargas puntuales e_d se localizan en $z = \pm z_d$ respectivamente.

En la Figura 3.26 se muestra el comportamiento de la posición de los centros z_a y z_d en unidades adimensionales para las cuales $R_{eq} = 1$.

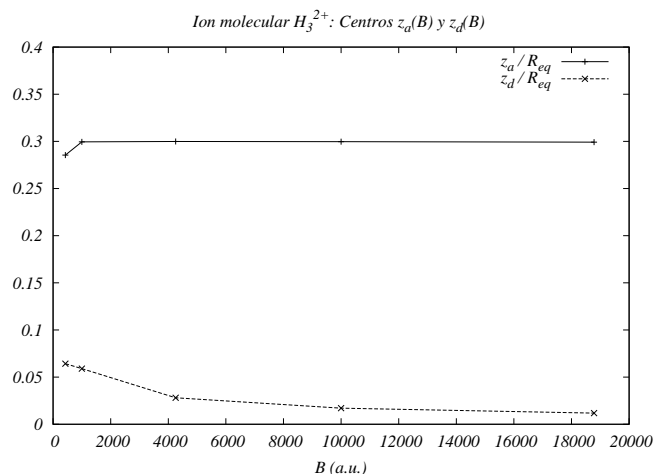


Figura 3.26: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Posición de los centros z_a y z_d en unidades adimensionales para las cuales $R_{eq} = 1$. La distancia R_{eq} denota la separación entre los 2 protones mas externos del sistema H_3^{2+} . Para cualquier valor del campo magnético B considerado, se tiene que $z_a > z_d$, la carga electrónica del modelo electrostático se localiza enteramente dentro de la distancia R_{eq} (Fig. 3.14).

Con las funciones $R_{eq}(B)$, $A(B)$, $D(B)$, $z_a(B)$ y $z_d(B)$ se obtiene una aproximación analítica de la energía de interacción coulombiana E_{coul} (ec. 3.22).

La energía $E_{coul} = E_{coul}(R_{eq}, A = |e_a|, z_a, D = |e_d|, z_d)$ del ion molecular H_3^{2+} se muestra en la Figura 3.27.

En el rango de campos magnéticos $425 \leq B \leq 18782$ a.u., las características y resultados del modelo electrostático (Fig. 3.17) que se propone para el estudio de la molécula H_3^{2+} en campos magnéticos fuertes son las siguientes:

- Mediante una aproximación electrostática se pretende simular cualitativa y cuantitativamente las características de la molécula H_3^{2+} en campos magnéticos intensos. El sistema H_3^{2+} en presencia de campos magnéticos intensos puede ser descrito mediante una configuración colineal de cargas puntuales a lo largo del eje z (dirección del campo magnético)

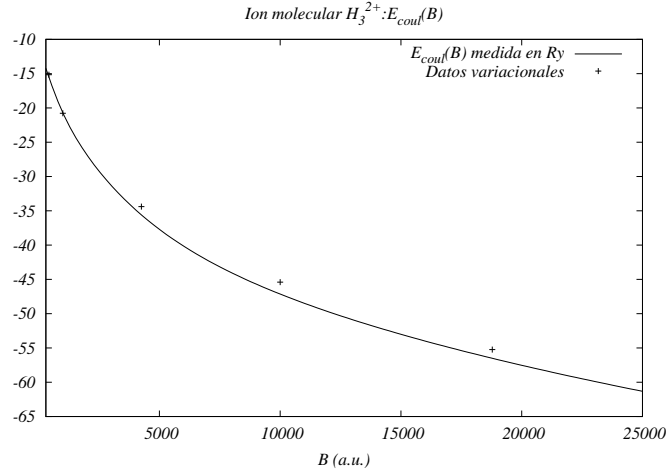


Figura 3.27: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: Aproximación analítica como función del campo magnético B de la energía de interacción coulombiana E_{coul} de la molécula H_3^{2+} .

B) constituida de 3 protones (2 de ellos ubicados en $z = \pm \frac{R_{eq}}{2}$ y el protón restante en $z = 0$) y 4 fragmentos de electrón (localizados $|e_a|$ en los puntos $z = \pm z_a$ y los 2 fragmentos restantes $|e_d|$ en $z = \pm z_d$ respectivamente). Para este arreglo de cargas puntuales se obtiene una expresión analítica para la energía de interacción coulombiana E_{coul} como función del campo magnético B . La Tabla 3.17 muestra los valores de E_{coul} vs E_b .

- Conforme aumenta el campo magnético B , la carga e_a (que constituye prácticamente la carga electrónica del sistema H_3^{2+}) crece, mientras la carga puntual e_d disminuye. En todo el rango de campos magnéticos considerado, las posiciones de las cargas puntuales e_a y e_d , es decir z_a y z_d respectivamente, permanecen dentro de la distancia de equilibrio R_{eq} del sistema H_3^{2+} y se cumple la relación $z_a > z_d$.
- El modelo electrostático predice una energía de amarre de 163.187 Ry para un valor del campo magnético igual a 10^6 a.u. y una energía de 253.19 Ry para un campo magnético de 10^7 a.u., los resultados variacionales obtenidos por Turbiner-López son de 160.17 Ry y 263.8 Ry respectivamente [11], el error relativo es menor al 5% aun para estos

$B(a.u.)$	$E_{coul}(Ry)$	$-E_b(Ry)$	$\frac{ E_{coul}-E_b }{ E_b }$
425	-15.4638	-15.1580	0.020174
1000	-20.7005	-20.7829	0.003964
4255	-35.5971	-34.3905	0.035085
10000	-47.1436	-45.4081	0.038220
100000	-56.5114	-55.2311	0.023180

Tabla 3.17: H_3^{2+} estado $1\sigma_g$: E_{coul} vs E_b , el error relativo de la energía de interacción coulombiana E_{coul} respecto de la energía de amarre variacional $-E_b$ es menor al 4% para los campos magnéticos considerados. Las energías E_{coul} y E_b se miden en Rydbergs (Ry).

campos magnéticos. En este rango de campos magnéticos ($B \sim 10^6, 10^7$ a.u.) la molécula H_3^{2+} es el sistema multiprotónico de un electrón mas estable. Para campos magnéticos grandes $E_{coul}(B)$ es una función suave y decreciente. Para campos magnéticos $B < 30$ a.u., la función $E_{coul}(B)$ toma valores positivos, lo cual podría ser un indicio de que el sistema H_3^{2+} no esta ligado en esa región de campos magnéticos. Empleando el método variacional, se mencionó anteriormente que la molécula H_3^{2+} presenta estados ligados a partir de $B \sim 10^2$ a.u., por lo tanto en este caso la extrapolación de la función $E_{coul}(B)$ reproduce cualitativamente los resultados variacionales para campos magnéticos grandes y pequeños.

3.3. El ion molecular H_4^{3+}

3.3.1. Introducción

Dentro de la aproximación (de orden cero) de Born-Oppenheimer, el ion *exótico* H_4^{3+} aparece alrededor de $B \sim 10^4$ a.u. en la denominada configuración lineal, paralela al campo magnético B (ver Figura 3.28). Para campos magnéticos $10^4 \leq B \leq 10^6$ a.u. el ion molecular H_4^{3+} se disocia a $H_2^+ + p$, pero nunca a la combinación $H + 3p$. Para todos los campos magnéticos $B \leq 10^7$ a.u., el sistema H_4^{3+} puede disociarse a H_3^+ , sin embargo la diferencia en la energía de tales sistemas decrece gradualmente conforme aumenta el campo magnético B [11].

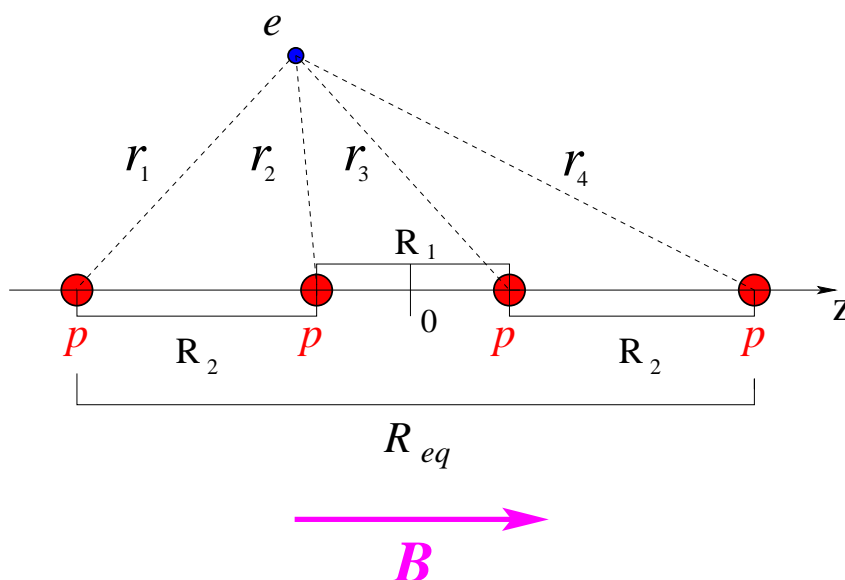


Figura 3.28: El ion molecular H_4^{3+} en configuración paralela y simétrica en un campo magnético uniforme y constante $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. A lo largo del eje z , puntos $z = \pm \frac{R_1}{2}$ y $z = \pm \frac{(R_1 + 2R_2)}{2}$, se localizan los 4 protones del sistema H_4^{3+} indicados con una p , el simbolo e denota al electrón y r_i ($i = 1, 2, 3, 4$) corresponde a la distancia entre el electrón e y el i -ésimo protón. R_{eq} es la distancia de equilibrio del sistema.

El Hamiltoniano que describe al sistema H_4^{3+} cuando el campo magnético se orienta a lo largo de la dirección del eje z , $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, es ¹¹:

$$\hat{\mathcal{H}} = (\hat{\mathbf{p}} + \mathcal{A})^2 - 2 \sum_{i=1}^4 \frac{1}{r_i} + \sum_{\substack{i \neq j \\ i,j=1,\dots,4}} \frac{1}{R_{ij}} + 2\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad (3.29)$$

donde $\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla$ es el operador de momento asociado al electrón e , \hat{S} es el operador de espín, r_i ($i = 1, 2, 3, 4$) es la distancia del electrón al i -ésimo protón, y R_{ij} corresponde a la distancia entre el i -ésimo y j -ésimo protón del sistema H_4^{3+} .

\mathcal{A} denota el potencial vectorial que corresponde a un campo magnético uniforme y constante \mathbf{B} . Se elije la norma simétrica,

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = \frac{B}{2}(-y, x, 0). \quad (3.30)$$

Finalmente el Hamiltoniano puede ser reescrito como

$$\hat{\mathcal{H}} = \left(-\nabla^2 + \frac{B^2}{4}\rho^2 \right) - 2 \sum_{i=1}^4 \frac{1}{r_i} + \sum_{\substack{i \neq j \\ i,j=1,\dots,4}} \frac{1}{R_{ij}} + B(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z), \quad (3.31)$$

donde \hat{L}_z y \hat{S}_z son las componentes z del operador de momento angular y espín total respectivamente, y $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$.

Para el sistema H_4^{3+} , los resultados variacionales fueron obtenidos con una función de prueba ¹² $\Psi_{trial}(z, \rho; \{\alpha\})$ de 1 término, que depende de 7 parámetros libres incluyendo las distancias R_1 y R_2 . Es una función de onda tipo Guillemin-Zener, la cual describe una mezcla simetrizada de cuatro orbitales de estados base hidrogenoídes para cada protón con distintas cargas efectivas, multiplicados por el orbital de Landau mas bajo.

¹¹Se emplean unidades atómicas ($\hbar = m_e = e = 1$), sin embargo, las energías son expresadas en Rydbergs (Ry). El campo magnético B esta dado en unidades atómicas con un factor de conversión $B_0 = 2.35 \times 10^9 G$.

¹²Se hace uso de la abreviación $\{\alpha\}$ para denotar el conjunto de parámetros variacionales.

$$\begin{aligned}
\psi(z, \rho; \{\alpha\}) = & \{ e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_4 - \alpha_4 r_3} \\
& + e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_3 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_3 - \alpha_3 r_4 - \alpha_4 r_2} \\
& + e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_4 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_3} + e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_4 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_2} \\
& + e^{-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_1 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_1 - \alpha_3 r_4 - \alpha_4 r_3} \\
& + e^{-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_3 - \alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_3 - \alpha_3 r_4 - \alpha_4 r_1} \\
& + e^{-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_4 - \alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_3} + e^{-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_4 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_1} \\
& + e^{-\alpha_1 r_3 - \alpha_2 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_1 r_3 - \alpha_2 r_1 - \alpha_3 r_4 - \alpha_4 r_2} \\
& + e^{-\alpha_1 r_3 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_1 r_3 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_4 - \alpha_4 r_1} \\
& + e^{-\alpha_1 r_3 - \alpha_2 r_4 - \alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2} + e^{-\alpha_1 r_3 - \alpha_2 r_4 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_1} \\
& + e^{-\alpha_1 r_4 - \alpha_2 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_3} + e^{-\alpha_1 r_4 - \alpha_2 r_1 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_2} \\
& + e^{-\alpha_1 r_4 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_3} + e^{-\alpha_1 r_4 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_1} \\
& + e^{-\alpha_1 r_4 - \alpha_2 r_3 - \alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2} + e^{-\alpha_1 r_4 - \alpha_2 r_3 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_1} \\
& \left. \right\} e^{-\beta \rho^2 \frac{B}{4}} \quad (3.32)
\end{aligned}$$

Los valores de R_1 , R_2 , α_1 , α_2 , α_3 , α_4 y β fueron obtenidos con un programa ya estructurado, desarrollado por Turbiner-López en el estudio de sistemas de varios protones con un solo electrón en campos magnéticos, escrito en el lenguaje de programación Fortran, que se modificó y adaptó para el estudio variacional de la molécula H_4^{3+} en campos magnéticos intensos (mayores a $10^5 a.u.$). Los detalles del programa pueden consultarse en [16]. Los valores de los parámetros α_1 , α_2 , α_3 , α_4 , β y el programa empleado en los cálculos variacionales se muestran en el apéndice B.

La Tabla 3.18 muestra los resultados variacionales obtenidos para las distancias R_1 y R_2 entre protones, y la energía de amarre E_b (estado base) como función del campo magnético B :

B (a.u.)	E_b (Ry)	R_1 (a.u.)	R_2 (a.u.)
8×10^4	69.1219202	0.07913806	0.10680628
1×10^5	74.0367996	0.07481174	0.10015210
2×10^5	91.1207518	0.06331732	0.08295492
3×10^5	102.470232	0.05749667	0.07467095
4×10^5	111.189703	0.05415394	0.06977503
5×10^5	118.309333	0.05112672	0.06573574
10^6	142.742628	0.04436639	0.05601919

Tabla 3.18: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Resultados variacionales para las distancias R_1 y R_2 entre protones (Fig. 3.28), y la energía de amarre E_b como función del campo magnético B . La energía de amarre E_b se define como $E_b = B - E_T$, donde E_T es la energía electrónica total mas la energía coulombiana (repulsiva) entre los protones. Es evidente que la energía E_b es igual a la energía de ionización.

3.3.2. Modelo electrostático de cargas puntuales

En esta sección se presenta un modelo electrostático para el estado base $1\sigma_g$ del ion molecular H_4^{3+} en campos magnéticos intensos en el rango de $8 \times 10^4 \leq B \leq 10^6$ a.u.

En este modelo, de la misma manera que para los sistemas H_2^+ y H_3^{2+} , a partir de la correspondiente función de prueba Ψ_{trial} (ec. 3.32) se define una densidad de carga electrónica a lo largo del eje z .

Cálculos electrostáticos

A partir de la función de prueba variacional ¹³ Ψ_{trial} (ec. 3.32) del estado base $1\sigma_g$ de la molécula H_4^{3+} en campos magnéticos intensos [11], se calcula el perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad de probabilidad electrónica a lo largo del eje z , el cual definimos como

¹³Debido a que la amplitud de probabilidad Ψ_{trial} del estado base es una función real basta considerar unicamente su cuadrado Ψ_{trial}^2 para determinar la densidad de probabilidad.

$$\Psi^2(z) \equiv \frac{\int \Psi_{trial}^2 \rho d\rho d\phi}{\int \Psi_{trial}^2 d\mathbf{r}}. \quad (3.33)$$

\mathbf{r} denota al vector de posición del electrón¹⁴.

En otras palabras, se obtiene la distribución marginal en la variable z de la densidad de probabilidad Ψ_{trial}^2 .

El perfil de la densidad electrónica $\Psi^2(z)$ es obtenido numéricamente. Para esto se adaptó el programa fortran usado por Turbiner et al. en los cálculos variacionales. La Figura 3.29 muestra el perfil $\Psi^2(z)$ para diferentes valores del campo magnético B . En general, el perfil $\Psi^2(z)$ presenta en $z = 0$ (punto medio entre los protones mas externos del sistema H_4^{3+}) un mínimo y dos máximos equidistantes de este punto localizados entre los protones internos del sistema H_4^{3+} (ver Fig. 3.28), y dos puntos de inflexión que aparecen cerca de la posición de los protones mas externos de la molécula H_4^{3+} ($z = \pm \frac{(R_1+2R_2)}{2}$). El perfil $\Psi^2(z)$ es una función par y decrece rápidamente conforme $|z| \rightarrow \infty$, para fines prácticos $\Psi^2(z) = 0$ a partir de $|z| > 10R_{eg}$. En comparación con los sistemas H_2^+ y H_3^+ el comportamiento del perfil $\Psi^2(z)$ del ion molecular H_4^{3+} posee mas estructura.

¹⁴Se utilizan coordenadas cilíndricas (ρ, ϕ, z)

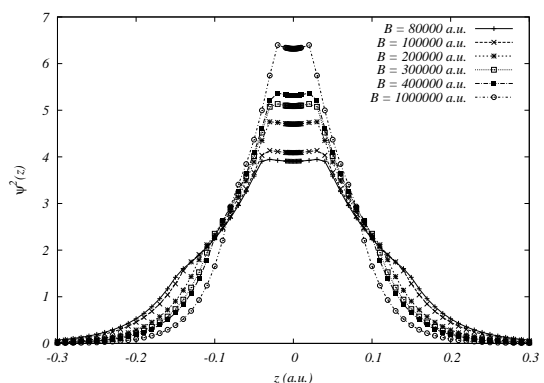


Figura 3.29: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad electrónica Ψ_{trial}^2 para diferentes valores del campo magnético B (a.u.). En la molécula H_4^{3+} , una diferencia notable en comparación con los sistemas H_2^+ y H_3^+ es que el perfil $\Psi^2(z)$ presenta 2 máximos mientras que en los otros sistemas aparecía un solo máximo (localizado en $z = 0$). En general, el perfil $\Psi^2(z)$ posee una estructura en forma de hombros, 2 máximos equidistantes del punto $z = 0$ y un mínimo localizado precisamente en el punto en el cual el perfil $\Psi^2(z)$ de los sistemas H_2^+ y H_3^+ presentaba un máximo, el punto $z = 0$. También se observa que el perfil $\Psi^2(z)$ se vuelve más angosto y más alto conforme aumenta el campo magnético B .

Con el proposito de obtener una aproximación analítica para la densidad $\Psi^2(z)$ con la cual trabajar mas adelante, se realiza una interpolación de $\Psi^2(z)$ utilizando una suma de 4 funciones gaussianas (normalizadas a su amplitud) de la forma:

$$F(z) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma_a^2}} \left(e^{-\frac{(z-z_a)^2}{2\sigma_a^2}} + e^{-\frac{(z+z_a)^2}{2\sigma_a^2}} \right) + \frac{D}{\sqrt{2\pi\sigma_d^2}} \left(e^{-\frac{(z-z_d)^2}{2\sigma_d^2}} + e^{-\frac{(z+z_d)^2}{2\sigma_d^2}} \right). \quad (3.34)$$

Con 6 parámetros de interpolación A , z_a , σ_a , D , z_d y σ_d que dependen del campo magnético B y que se comportan suavemente con B . Debido a la condición de normalización, se tienen no 6 sino 5 parámetros de interpolación libres.

La Figura 3.30 muestra el perfil de la densidad $\Psi^2(z)$ y su correspondiente interpolación $F(z)$ para un campo magnético de 100000 a.u.

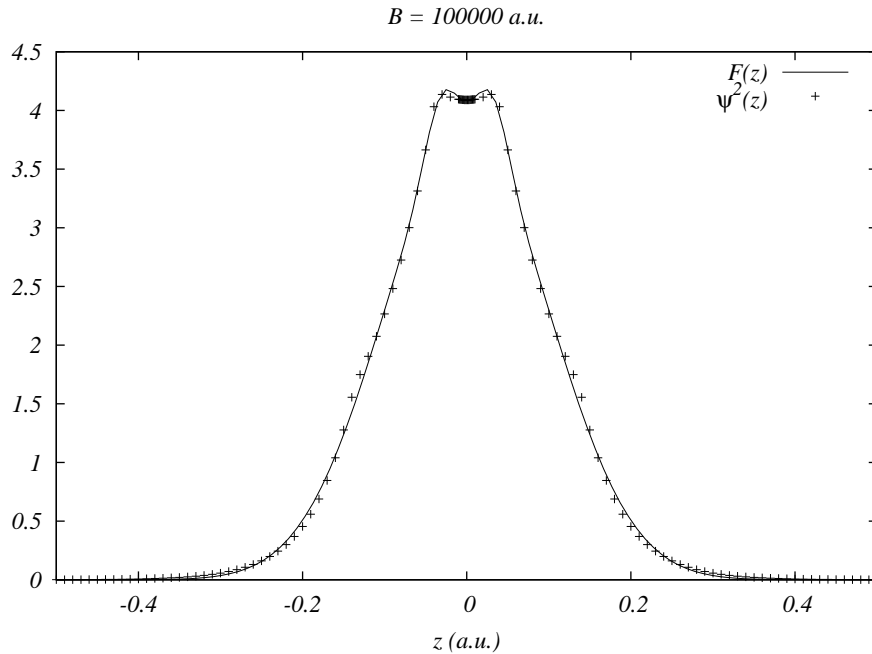


Figura 3.30: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad electrónica Ψ_{trial}^2 con su correspondiente función de interpolación $F(z)$ para un campo magnético B de 100000 a.u. .

En la Tabla 3.19 se muestra la evolución de los parámetros A , z_a , σ_a , D , z_d y σ_d como función del campo magnético B .

B (a.u.)	A	z_a	σ_a	D	z_d	σ_d
8×10^4	0.05706	0.03206	0.02364	0.44293	0.06149	0.08480
10^5	0.04792	0.03037	0.02208	0.45207	0.05755	0.08118
2×10^5	0.03431	0.02583	0.01792	0.46568	0.04756	0.07129
3×10^5	0.03086	0.02370	0.01609	0.46913	0.04284	0.06621
4×10^5	0.02749	0.02242	0.01504	0.47250	0.03995	0.06373
5×10^5	0.02628	0.02113	0.01417	0.47371	0.03759	0.06057
10^6	0.02232	0.01849	0.01182	0.47767	0.03210	0.05407

Tabla 3.19: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Parámetros de interpolación A , z_a , σ_a , D , z_d y σ_d como función del campo magnético B . La amplitud A disminuye mientras la amplitud D aumenta ligeramente conforme crece el campo magnético B , lo cual es una consecuencia directa de que el perfil $\Psi^2(z)$ ya no presenta un máximo en $z = 0$ (como sucedía con los sistemas H_2^+ y H_3^{2+}), en vez de ello se tienen 2 máximos equidistantes del punto $z = 0$. El cambio de los parámetros como función del campo magnético B es suave.

En el modelo electrostático que se presenta, la densidad de probabilidad $\Psi^2(z)$ es multiplicada por la carga del electron ($e = -1$ en unidades atómicas) para obtener una densidad lineal de carga electrónica:

$$\lambda(z) = e * \Psi^2(z) = -F(z). \quad (3.35)$$

De las ecuaciones (3.34) y (3.35) se concluye que los parámetros A y D representan físicamente fragmentos $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ de la carga electrónica.

$$\int F(z)dz = 2e_a + 2e_d = -1. \quad (3.36)$$

Para evitar singularidades en la energía de interacción coulombiana E_{coul} , en el estado base $1\sigma_g$ el sistema H_4^{3+} se modela mediante una configuración de cargas puntuales.

La Figura 3.31 muestra la configuración del modelo electrostático para el sistema H_4^{3+} .

A continuación se calcula la energía de interacción coulombiana E_{coul} del sistema H_4^{3+} . Esta energía toma en cuenta únicamente la interacción repulsiva

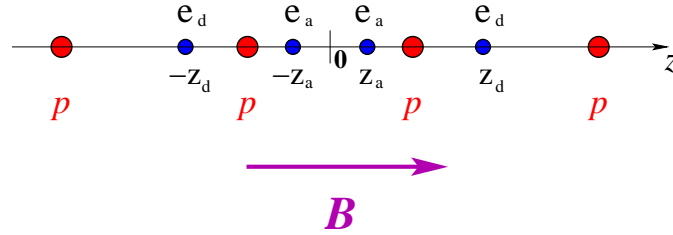


Figura 3.31: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Modelo electrostático, sobre el eje z se localizan los 4 protones del sistema H_4^{3+} y un conjunto de 4 cargas puntuales asociadas al electrón.

entre protones ($p-p$) y la interacción atractiva entre estos últimos con cada uno de los fragmentos del electrón ($p-e_a; p-e_d$), no se consideran autointeracciones del electrón, como por ejemplo la interacción de la carga puntual e_a con la e_d (el electrón no interactúa consigo mismo). A continuación se muestra la expresión de la energía coulombiana E_{coul} (en Rydbergs):

$$E_{coul} = 2 \left(\sum_{\substack{i \neq j \\ i, j = 1, 4}} \frac{1}{R_{ij}} + \frac{2e_a}{|\frac{R_1}{2} - z_a|} + \frac{2e_a}{|\frac{R_1}{2} + z_a|} + \frac{2e_a}{|\frac{R_1}{2} + R_2 - z_a|} + \frac{2e_a}{|\frac{R_1}{2} + R_2 + z_a|} + \frac{2e_d}{|\frac{R_1}{2} - z_d|} + \frac{2e_d}{|\frac{R_1}{2} + z_d|} + \frac{2e_d}{|\frac{R_1}{2} + R_2 - z_d|} + \frac{2e_d}{|\frac{R_1}{2} + R_2 + z_d|} \right) \quad (3.37)$$

Además de la condición de normalización, la interpolación del perfil $\Psi^2(z)$ estuvo sujeta a la condición $E_{coul} \approx -E_b$. En la práctica: (1) se expresó el parámetro $A = |e_a|$ en términos de $D = |e_d|$, z_d , R_{eq} y E_{coul} utilizando (3.37) junto con la condición $E_{coul} = -E_b$, (2) enseguida se realizó la interpolación del perfil $\Psi^2(z)$, y (3) finalmente se llevo a cabo la normalización. Es claro que este último paso solo modifica los valores de los parámetros $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ obtenidos en (2).

Finalmente se realiza una interpolación de los parámetros A , z_a , σ_a , D , z_d y σ_d que dependen del campo magnético B . En particular, con la analogía (de carácter funcional) $z_a, z_d \sim \langle |z| \rangle$ y siguiendo ideas anteriores de Turbiner-Kaidalov-López [14], la función empleada en la interpolación de z_d es la siguiente:

$$z_d(B) = \frac{a_d}{1 + b_d \log(1 + c_d^2 B^2 + d_d^4 B^4)}. \quad (3.38)$$

donde a_d, b_d, c_d y d_d son parámetros.

Para campos magnéticos grandes, el término que domina en la fórmula (3.38) se comporta como $\sim (\log B)^{-1}$, como uno esperaría de acuerdo a argumentos cualitativos [14].

3.3.3. Resultados y discusión

En esta sección se presentan las interpolaciones de las distancias R_1 , R_2 y de los parámetros A , z_a , σ_a , D , z_d , σ_d . que definen la densidad lineal de carga electrónica $\lambda(z)$ (ec. 3.35), como función del campo magnético B . En el cálculo de la energía coulombiana E_{coul} (ec. 3.37) no se requiere de los parámetros σ_a y σ_d . Se insiste en que $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ poseen el significado físico de cargas puntuales efectivas (ver Figura 3.31).

La función propuesta para realizar la interpolación de la distancia R_1 del sistema H_4^{3+} es la siguiente:

$$R_1(B) = \frac{a_1}{1 + b_1 \log(1 + c_1^2 B^2 + d_1^4 B^4)} \left(\frac{1 + f_1 B}{1 + g_1 B} \right). \quad (3.39)$$

donde a_1, b_1, c_1, d_1, f_1 y g_1 son parámetros.

La Tabla 3.20 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_1, b_1, c_1, d_1, f_1 y g_1 .

a_1	b_1	c_1	d_1	f_1	g_1
1.09195	1.34823	0.0023685	0.000146897	1.09077	0.959335

Tabla 3.20: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Parámetros a_1, b_1, c_1, d_1, f_1 y g_1 que ajustan la distancia R_1 , donde R_1 denota la distancia entre los 2 protones internos de la molécula H_4^{3+} .

La Figura 3.32 exhibe el comportamiento de la función $R_1(B)$:

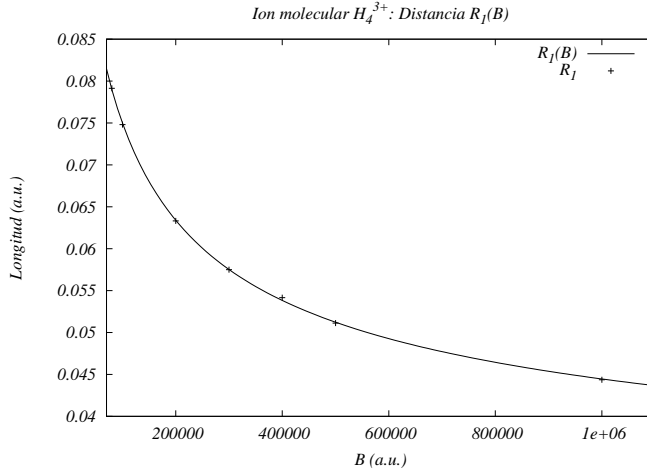


Figura 3.32: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la distancia R_1 , donde R_1 denota la separación entre los 2 protones internos de la molécula H_4^{3+} (Fig. 3.28). El comportamiento de R_1 (ec 3.39) como función del campo magnético B es suave, conforme aumenta este último la distancia R_1 disminuye. La distancia R_1 esta dada en unidades atómicas (a.u.).

De manera similar se propone la siguiente función para realizar la interpolación de la distancia R_2 del sistema H_4^{3+} :

$$R_2(B) = \frac{a_2}{1 + b_2 \log(1 + c_2^2 B^2 + d_2^4 B^4)} \left(\frac{1 + f_2 B}{1 + g_2 B} \right). \quad (3.40)$$

donde a_2, b_2, c_2, d_2, f_2 y g_2 son parámetros.

La Tabla 3.21 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_2, b_2, c_2, d_2, f_2 y g_2 .

a_2	b_2	c_2	d_2	f_2	g_2
1.12057	1.23522	0.00105081	9.58753e-05	1.11996	0.946577

Tabla 3.21: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Parámetros a_2, b_2, c_2, d_2, f_2 y g_2 que ajustan la distancia R_2 , donde R_2 corresponde a la distancia entre el proton interno y el proton externo adyacente (Fig. 3.28). La distancia R_2 esta dada en unidades atómicas (a.u.).

La densidad lineal de carga electrónica $\lambda(z)$ (ec. 3.35) no depende explícitamente de las distancias R_1 y R_2 , es decir, estas distancias no son parámetros del modelo electrostático sino datos iniciales que corresponden al valor obtenido con el método variacional expuesto previamente.

La Figura 3.33 exhibe el comportamiento de la función $R_2(B)$:

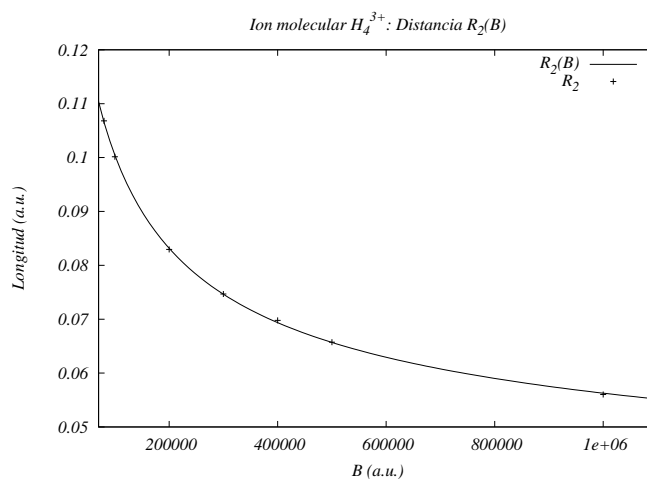


Figura 3.33: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la distancia R_2 (Fig. 3.28). El comportamiento de R_2 como función del campo magnético B es suave, conforme aumenta este último la distancia R_2 disminuye. La distancia de equilibrio R_2 esta dada en unidades atómicas (a.u.).

En relación al parámetro $D = |e_d|$, es importante indicar que constituye alrededor del 80 % de la carga electrónica del ion H_4^{3+} . Se propone la siguiente función para realizar la interpolación de la carga puntual $D = |e_d|$ asociada al modelo electrostático del sistema H_4^{3+} (ver Figura 3.31).

$$D(B) = \frac{a_D + b_D \log(1 + c_D^2 B^2)}{d_D + f_D \log(1 + g_D^2 B^2)}. \quad (3.41)$$

donde a_D, b_D, c_D, d_D, f_D y g_D son parámetros.

La Tabla 3.22 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_D, b_D, c_D, d_D, f_D y g_D .

a_D	b_D	c_D	d_D	f_D	g_D
0.0414371	0.788888	4.01412e-05	1.00636	1.60047	3.39873e-05

Tabla 3.22: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Parámetros a_D, b_D, c_D, d_D, f_D y g_D que ajustan la carga puntual $D = |e_d|$ (fija en $z = \pm \frac{(R_1 + 2R_2)}{2}$) asociada con el modelo electrostático de la molécula H_4^{3+} .

En la Figura 3.34 se presenta el comportamiento de la función $D(B)$:

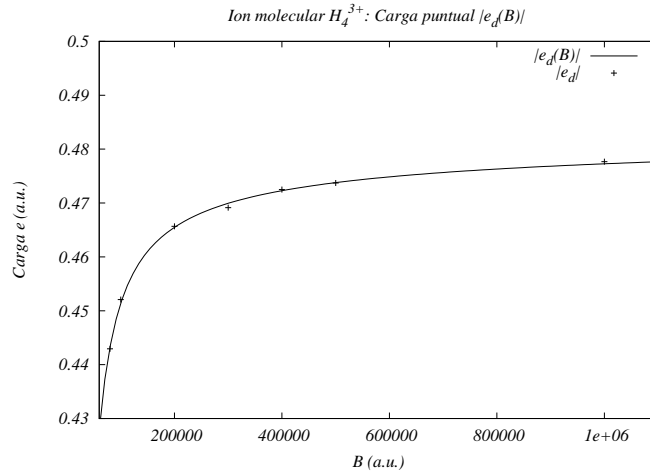


Figura 3.34: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la carga puntual $D = |e_d|$ (Fig. 3.31). El comportamiento de $D = |e_d|$ como función del campo magnético B es suave, la carga $D = |e_d|$ crece con el campo B . La carga eléctrica está dada en unidades atómicas (a.u.) en donde la carga del electrón es -1.

La condición $2e_a + 2e_d = -1$ junto con la relación $A = |e_a|$ fijan inmediatamente la función $A(B)$, la cual se muestra a continuación:

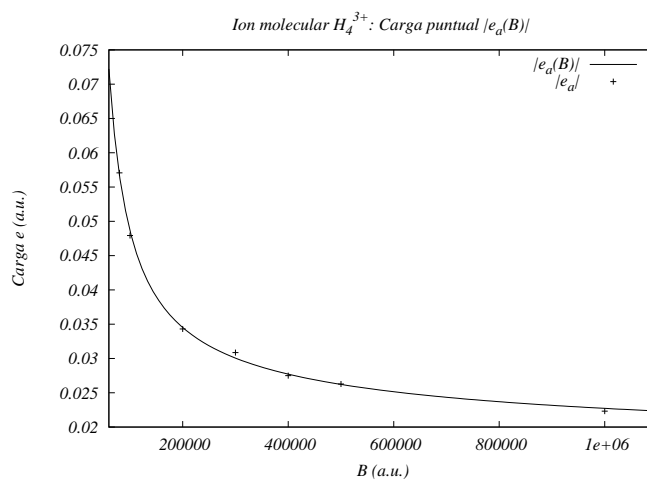


Figura 3.35: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la carga puntual $A = |e_a|$ (fija en $z = z_a$ y $z = -z_a$) asociada con el modelo electrostático del sistema H_4^{3+} (Fig. 3.31). La carga puntual $|e_a|$ disminuye conforme aumenta el campo magnético B . La carga $A = |e_a|$ esta expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

En la Figura 3.36 se muestra en paralelo el comportamiento de las cargas puntuales $|e_a|$ y $|e_d|$ como función del campo magnético B .

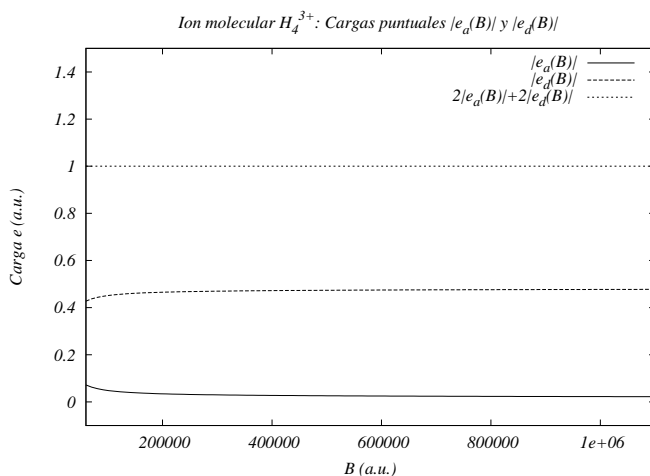


Figura 3.36: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Cargas puntuales $|e_a|$ y $|e_d|$ asociadas con el modelo electrostático del sistema H_4^{3+} (Fig. 3.31). La carga electrónica esta expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

La interpolación del parámetro σ_a se lleva a cabo con la siguiente función:

$$\sigma_a(B) = \frac{a_{\sigma_a}}{1 + b_{\sigma_a} \log(1 + c_{\sigma_a}^2 B^2)} \left(\frac{1 + d_{\sigma_a} B}{1 + f_{\sigma_a} B} \right). \quad (3.42)$$

donde a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} , d_{σ_a} y f_{σ_a} son parámetros.

La Tabla 3.23 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} , d_{σ_a} y f_{σ_a} .

a_{σ_a}	b_{σ_a}	c_{σ_a}	d_{σ_a}	f_{σ_a}
0.194605	0.266547	1.70405e-05	0.219951	1.4176

Tabla 3.23: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Parámetros a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} , d_{σ_a} y f_{σ_a} que ajustan la varianza σ_a referida en el modelo electrostático de la molécula H_4^{3+} .

La Figura 3.37 presenta el comportamiento de la varianza σ_a como función del campo magnético B .

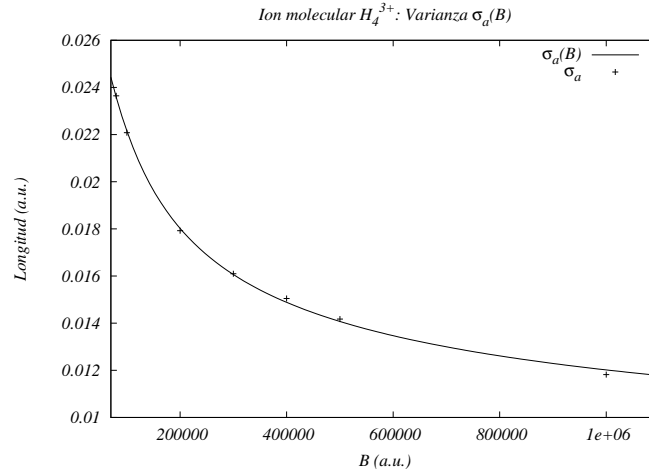


Figura 3.37: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la varianza σ_a asociada con el modelo electrostático del sistema H_4^{3+} . La varianza σ_a posee unidades de distancia, para la cual se emplean unidades atómicas.

De manera análoga se propone:

$$\sigma_d(B) = \frac{a_{\sigma_d}}{1 + b_{\sigma_d} \log(1 + c_{\sigma_d}^2 B^2)} \left(\frac{1 + d_{\sigma_d} B}{1 + f_{\sigma_d} B} \right). \quad (3.43)$$

donde a_{σ_d} , b_{σ_d} , c_{σ_d} , d_{σ_d} y f_{σ_d} son parámetros.

La Tabla 3.24 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_{σ_d} , b_{σ_d} , c_{σ_d} , d_{σ_d} y f_{σ_d} .

a_{σ_d}	b_{σ_d}	c_{σ_d}	d_{σ_d}	f_{σ_d}
1.09387	1.59695	0.00088608	1.09489	0.962868

Tabla 3.24: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Parámetros a_{σ_d} , b_{σ_d} , c_{σ_d} , d_{σ_d} y f_{σ_d} que ajustan la varianza σ_d referida en el modelo electrostático de la molécula H_4^{3+} .

La Figura 3.38 presenta el comportamiento de la varianza σ_d como función del campo magnético B .

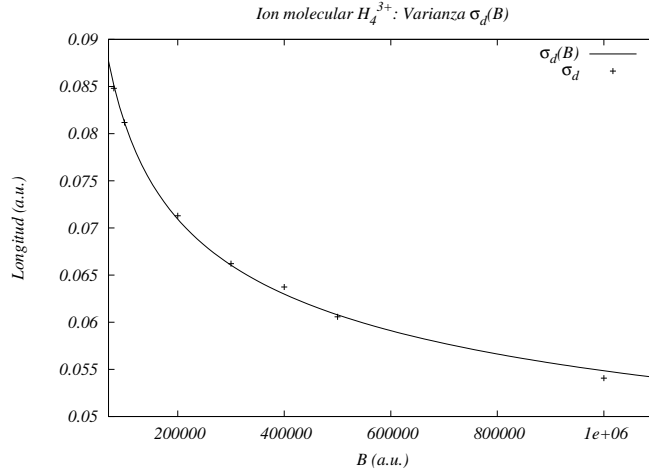


Figura 3.38: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la varianza σ_d asociada con el modelo electrostático del sistema H_4^{3+} . La varianza σ_d posee unidades de distancia, para la cual se emplean unidades atómicas.

Con la analogía (de carácter funcional) $z_a, z_d \sim \langle |z| \rangle$ y siguiendo ideas anteriores de Turbiner-Kaidalov-López [14], la función empleada en la interpolación de z_a es la siguiente:

$$z_a(B) = \frac{a_a}{1 + b_a \log(1 + c_a^2 B^2)} \left(\frac{1 + d_a B}{1 + f_a B} \right). \quad (3.44)$$

donde a_a, b_a, c_a, d_a y f_a son parámetros.

La Tabla 3.25 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_a, b_a, c_a, d_a y f_a .

a_a	b_a	c_a	d_a	f_a
0.178104	0.189661	1.85668e-05	0.307021	1.39922

Tabla 3.25: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Parámetros a_a, b_a, c_a, d_a y f_a que ajustan la posición z_a de la carga puntual e_a asociada con el modelo electrostático del sistema H_4^{3+} (Fig. 3.31).

La Figura 3.39 presenta el comportamiento de la posición del centro z_a como función del campo magnético B .

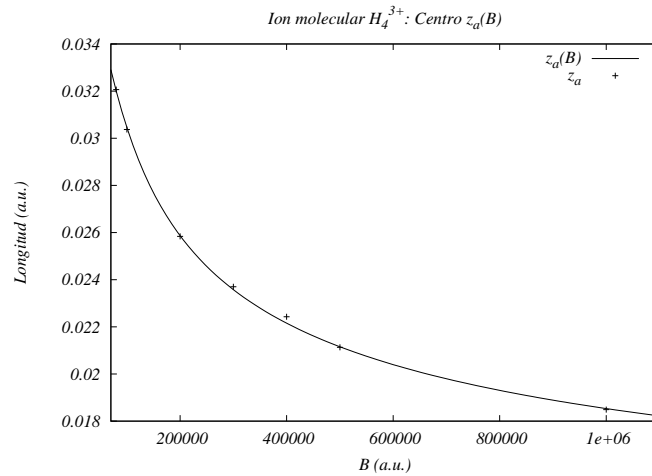


Figura 3.39: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la posición z_a de la carga puntual e_a asociada con el modelo electrostático de la molécula H_4^{3+} (Fig. 3.31). En el fit de la posición z_a no se toma en cuenta el punto $B = 400000$ a.u.

En relación al centro z_d se propone la siguiente función para realizar la interpolación:

$$z_d(B) = \frac{a_d}{1 + b_d \log(1 + c_d^2 B^2)} \left(\frac{1 + d_d B}{1 + f_d B} \right). \quad (3.45)$$

donde a_d , b_d , c_d , d_d y f_d son parámetros.

La Tabla 3.26 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_d , b_d , c_d , d_d y f_d .

a_d	b_d	c_d	d_d	f_d
0.315081	0.243445	1.70498e-05	0.336928	1.37851

Tabla 3.26: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Parámetros a_d , b_d , c_d , d_d y f_d que ajustan la posición z_d de la carga puntual e_d asociada con el modelo electrostático del sistema H_4^{3+} (Fig. 3.31).

La Figura 3.40 presenta el comportamiento de la posición del centro z_d como función del campo magnético B .

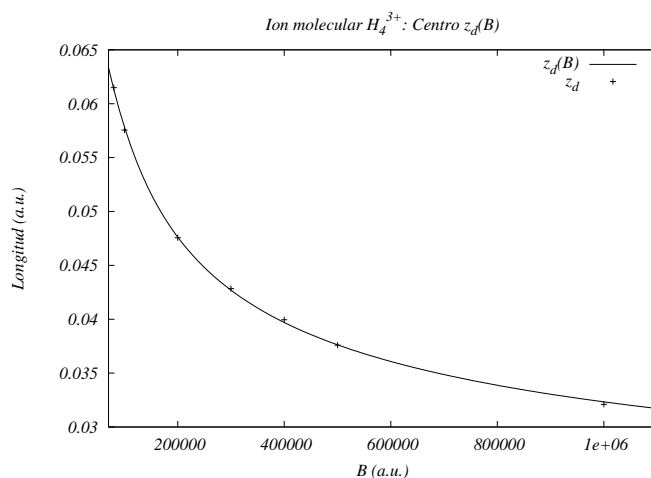


Figura 3.40: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Evolución como función del campo magnético B de la posición z_d de la carga puntual e_d asociada con el modelo electrostático de la molécula H_4^{3+} (Fig. 3.31).

Con las funciones $R_1(B)$, $R_2(B)$, $A(B)$, $D(B)$, $z_a(B)$ y $z_d(B)$ se obtiene una aproximación analítica de la energía de interacción coulombiana $E_{coul} = E_{coul}(R_1, R_2, A = |e_a|, z_a, D = |e_d|, z_d)$ del sistema H_4^{3+} (ec 3.37), la cual se muestra en la Figura 3.41 .

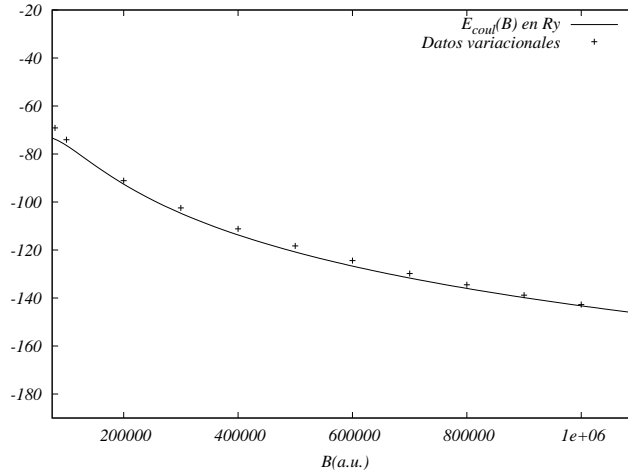


Figura 3.41: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Aproximación analítica como función del campo magnético B de la energía de interacción coulombiana E_{coul} de la molécula H_4^{3+} .

En el rango de campos magnéticos $8 \times 10^4 \leq B \leq 10^6$ a.u., las características y resultados del modelo electrostático (Fig. 3.31) que se propone para el estudio de la molécula H_4^{3+} en campos magnéticos fuertes son las siguientes:

- Mediante una aproximación electrostática se pretende simular cualitativa y cuantitativamente las características de la molécula H_4^{3+} en campos magnéticos intensos. El sistema H_4^{3+} en presencia de campos magnéticos intensos puede ser descrito mediante una configuración colineal de cargas puntuales a lo largo del eje z (dirección del campo magnético B) constituida de 4 protones (2 de ellos ubicados en $z = \pm \frac{(R_1+2R_2)}{2}$ y los 2 restantes en $z = \pm \frac{R_1}{2}$) y 4 fragmentos de electrón (localizados e_a en los puntos $z = \pm z_a$ y los 2 fragmentos restantes e_d en $z = \pm z_d$ respectivamente). Para este arreglo de cargas puntuales se obtuvo una expresión analítica para la energía de interacción coulombiana E_{coul} como función del campo magnético B , la siguiente Tabla muestra los valores de E_{coul} vs E_b :

$B(a.u.)$	$E_{coul}(Ry)$	$-E_b(Ry)$	$\frac{ E_{coul}-E_b }{ E_b }$
8×10^4	-73.9859	-69.1219202	0.0703
1×10^5	-76.2493	-74.0367996	0.0298
2×10^5	-92.4742	-91.1207518	0.0148
3×10^5	-105.139	-102.470232	0.0260
4×10^5	-114.383	-111.189703	0.0287
5×10^5	-121.085	-118.309333	0.0234
10^6	-143.825	-142.742628	0.0075

Tabla 3.27: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: E_{coul} vs E_b , exceptuando el punto $B = 8 \times 10^4$ a.u. el error de la energía de interacción coulombiana E_{coul} respecto de la energía de amarre variacional $-E_b$ es menor al 3% para los campos magnéticos considerados. Las energías E_{coul} y E_b se miden en Rydbergs (Ry).

- Conforme aumenta el campo magnético B , la carga e_d (que constituye un 80% la carga electrónica del sistema H_4^{3+}) aumenta, mientras la carga puntual e_a disminuye. En todo el rango de campos magnéticos considerado, las posiciones de las cargas puntuales e_a y e_d , es decir z_a y z_d respectivamente, permanecen dentro de la distancia de equilibrio R_{eq} del sistema H_3^{2+} y se cumplen las relaciones $z_d > z_a$, $\frac{R_1}{2} > z_a$ y $\frac{(R_1+2R_2)}{2} > z_d$, es decir, la carga puntual e_a se localiza entre los protones internos del sistema H_4^{3+} y la carga e_d se encuentra entre un protón interno y uno externo-adyacente.
- Para campos magnéticos grandes $E_{coul}(B)$ es una función negativa, suave y decreciente. En el intervalo de campos magnéticos $0 \leq B \leq 10^4$ a.u., $E_{coul}(B)$ es una función negativa y suave pero no monótona. Empleando el método variacional, se mencionó anteriormente que la molécula H_4^{3+} presenta estados ligados a partir de $B \sim 10^4$ a.u., por lo tanto la extrapolación de la función $E_{coul}(B)$ para campos magnéticos $0 \leq B \leq 10^4$ a.u. no es física.

Capítulo 4

Cadenas de protones con 2 electrones

4.1. La molécula H_2

4.1.1. Introducción

Por ser un sistema básico, la molécula H_2 ha sido estudiada en presencia de campos magnéticos fuertes [12]. Se ha encontrado que la configuración mas estable del sistema es paralela al campo magnético B (ver Fig. 4.1). Un hecho relevante es que el estado con menor energia total (estado base) depende de la intensidad del campo magnético. Esta realizado por el estado singulete $^1\Sigma_g$ para campos magnéticos $0 \lesssim B \lesssim 0.18$ a.u. y evoluciona al estado triplete $^3\Pi_u$ para valores del campo magnético $12.3 \lesssim B$ a.u. La molécula H_2 no existe en el rango de campos magnéticos $0.18 \lesssim B \lesssim 12.3$ a.u., en el cual el estado de mas baja energía corresponde a un estado repulsivo (no ligado) $^3\Sigma_u$.

El Hamiltoniano que describe al sistema H_2 cuando el campo magnético es orientado a lo largo del eje z , $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, es ¹

$$\mathcal{H} = \sum_{\ell=1}^2 (\hat{\mathbf{p}}_{\ell} + \mathcal{A}_{\ell})^2 - 2 \sum_{\substack{\ell=1,2 \\ i=1,2}} \frac{1}{r_{\ell i}} + \frac{2}{r_{12}} + \frac{2}{R_{eq}} + 2\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} , \quad (4.1)$$

¹En el Hamiltoniano se incluye un factor multiplicativo de 2 con el fin de obtener las energías en Rydbergs.

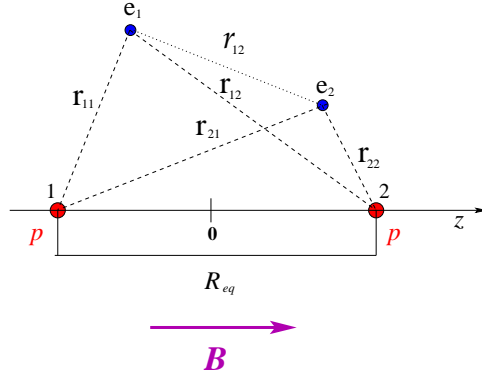


Figura 4.1: El ion molecular H_2 en configuración paralela en un campo magnético uniforme y constante $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. A lo largo del eje z , puntos $z = \pm \frac{R_{eq}}{2}$, se localizan los 2 protones del sistema H_2 indicados con una p , el simbolo e_i ($i = 1, 2$) denota al i -ésimo electrón, r_{i1} (r_{i2}) corresponde a la distancia entre el electrón i -ésimo y el protón 1(2) y r_{12} indica la separación entre el electrón e_1 y el electrón e_2 . R_{eq} es la distancia de equilibrio del sistema.

(ver notaciones en Figura 4.1), donde $\hat{\mathbf{p}}_\ell = -i\nabla_\ell$ es el operador de momento del ℓ -ésimo electrón, $r_{\ell i}$ es la distancia del ℓ -ésimo electrón al i -ésimo protón, $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ es la distancia entre los electrones, donde \vec{r}_1 (\vec{r}_2) es la posición respecto al centro de la cadena (punto medio entre los protones mas externos del sistema) del primer(segundo) electrón y $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$ es el operador de espín total.

\mathcal{A} denota el potencial vectorial que corresponde a un campo magnético uniforme y constante \mathbf{B} . Se elije la norma simétrica,

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = \frac{B}{2}(-y, x, 0). \quad (4.2)$$

Finalmente el Hamiltoniano puede ser reescrito como

$$\mathcal{H} = \sum_{\ell=1}^2 \left(-\nabla_\ell^2 + \frac{B^2}{4} \rho_\ell^2 \right) - 2 \sum_{\substack{\ell=1,2 \\ i=1,2}} \frac{1}{r_{\ell i}} + \frac{2}{r_{12}} + \frac{2}{R_{eq}} + B(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z), \quad (4.3)$$

donde $\hat{L}_z = \hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2}$ y $\hat{S}_z = \hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2}$ son las componentes z de los operadores de momento angular y de espín total respectivamente, y $\rho_\ell = \sqrt{x_\ell^2 + y_\ell^2}$.

En todos los cálculos desarrollados se presenta una propiedad de simetría de la cadena molecular: en la configuración óptima la cadena tiene un punto (centro) de simetría. De esta manera para cada protón existe un compañero localizado simétricamente respecto a este centro. Se considera esto como una propiedad intrínseca para cualquier cadena.

El problema bajo estudio esta caracterizado por tres cantidades conservadas descritas por los siguientes operadores: (i) la componente z del operador de momento angular orbital total a lo largo de la dirección del campo magnético, dando lugar al número cuántico magnético m , (ii) el operador de paridad espacial \hat{P} ($\vec{r}_1 \rightarrow -\vec{r}_1, \vec{r}_2 \rightarrow -\vec{r}_2$) con eigenvalores $p = \pm 1$ (gerade/ungerade), (iii) la componente z del operador de momento angular de espín total a lo largo de la dirección del campo magnético, dando lugar al número cuántico de proyección de espín total m_s . Por lo tanto a cada eigenestado de (4.3) se le asignan explícitamente tres números cuanticos: el número cuántico magnético m , la proyección de espín total m_s y la paridad espacial p . En el caso de dos electrones la proyección de espín total m_s toma los valores $0, \pm 1$. Conforme el campo magnético B aumenta, la contribución del término de efecto Zeeman (interacción del espín con el campo magnético, $\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}$) se vuelve mas y mas importante. Parece natural asumir que para campos magnéticos pequeños el estado singulete ($m_s = 0$) es el estado de menor energía total, mientras que para campos magnéticos mas grandes debería ser el triplete ($m_s = -1$), donde el espín de los electrones es antiparalelo a la dirección del campo magnético B . El espacio de eigenestados se divide en dos subespacios (sectores), cada uno de ellos esta caracterizado por valores definidos de m , p y m_s . Es facil comprobar que el Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_n$ es invariante ante reflexiones $P_z: z_1 \rightarrow -z_1$ y $z_2 \rightarrow -z_2$, con eigenvalores $\sigma_N = \pm 1$, en el caso de una cadena simétrica. La clasificación de los estados es $^{2S+1}M_p$, donde $2S + 1$ es la multiplicidad de espín total, M representa el número cuántico magnético m (se utilizan las letras griegas Σ, Π, Δ para denotar los estados con $|m| = 0, 1, 2, \dots$ respectivamente, lo que implica que m puede tomar valores negativos) y p indica la paridad espacial. Existe una relación entre los números cuánticos correspondientes a la paridad respecto al eje z y la paridad espacial:

$$p = (-1)^{|m|} \sigma_N.$$

En los cálculos variacionales realizados por Turbinder-López se utilizó una función de prueba compuesta de 2 términos que dependen de 5 parámetros libres incluyendo la distancia R_{eq} [12].

$$\Psi_{(trial)} = (1 - P_{12}) \rho_1^{|m|} e^{im\phi_1} A \left(e^{-\sum_{i=1,2} \alpha_{\ell i} r_{\ell i}} \right) e^{\gamma r_{12} - B\beta_1 \frac{\rho_1^2}{4} - B\beta_2 \frac{\rho_2^2}{4}} \quad (4.4)$$

donde $\alpha_{\ell i}$, γ , β_1 y β_2 son parámetros variacionales y P_{12} es el operador que intercambia los 2 electrones.

La Tabla 4.1 presenta como función del campo magnético B , los resultados obtenidos del estado ${}^3\Pi_u$ para la distancia de equilibrio R_{eq} , la energía de doble ionización E_I y el valor esperado $\langle \rho \rangle$ ².

B (a.u.)	E_I (Ry)	R_{eq} (a.u.)	$\langle \rho \rangle$ (a.u.)
100	16.47	0.3820	0.1548
425	26.88	0.2465	0.0755
1000	35.62	0.1910	0.0494
4255	55.76	0.1292	0.0239
10000	71.40	0.1017	0.0156

Tabla 4.1: H₂ estado ${}^3\Pi_u$: Resultados variacionales para la distancia de equilibrio R_{eq} (a.u.) y energía de doble ionización E_I (Ry), el valor esperado $\langle \rho \rangle$ (a.u.) se calcula empleando la función $\Psi_{(trial)}$ correspondiente.

4.1.2. Modelo electrostático de cargas puntuales y un cilindro cargado

En esta sección se presenta un modelo electrostático para el estado base ${}^3\Pi_u$ del ion molecular H₂ en campos magnéticos intensos en el rango de $100 \lesssim B \lesssim 10000$ a.u. . Para esto se consideran los cálculos variacionales

²Empleando la amplitud de probabilidad $\Psi_{(trial)}$, se calcula el valor esperado $\langle \rho \rangle$ de ρ_1 ó ρ_2 , este valor es el mismo debido a que la función $\Psi_{(trial)}$ es antisimétrica ante el intercambio de los 2 electrones, dado por:

$$\langle \rho \rangle = \frac{\int \rho_1 |\Psi_{trial}|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{\int |\Psi_{trial}|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}.$$

en donde \mathbf{r}_i es el vector de posición del electrón i ($i = 1, 2$) y ρ_1 denota la distancia del electrón e_1 al eje z que coincide con la dirección del campo magnético B .

en la aproximación (de orden cero) de Born-Oppenheimer y la configuración lineal, paralela al campo magnético B (ver Figura 4.1). En este modelo a partir de la correspondiente función de prueba Ψ_{trial} (ec. 4.4) se define una densidad de carga electrónica efectiva $\lambda(z)$ a lo largo del eje z . En el estado ${}^3\Pi_u$, un estado con $|m| = 1$, dada la forma de la función Ψ_{trial} (ec. 4.4) es lícito considerar que uno de los electrones esta en su estado base ($m = 0$) mientras que el otro se encuentra en un estado excitado³ ($|m| = 1$). El modelo electrostático expresa esta densidad electrónica efectiva $\lambda(z)$ como una superposición de 2 densidades de carga electrónica: (1) una densidad lineal a lo largo del eje z asociada al electrón 1, simulando el estado base ($m = 0$) del electrón y (2) una densidad superficial cilíndrica asociada al electrón 2, simulando la excitación $|m| = 1$. El eje del cilindro sobre el cual se localiza la densidad superficial de carga electrónica asociada al electrón 2 coincide con el eje z , y el radio del cilindro lo denotamos con ρ_0 , para el cual el modelo electrostático asume que $\rho_0 \sim \langle \rho \rangle$. Ambas densidades deben estar normalizadas a la carga del electrón que en unidades atómicas es igual a -1. El modelo que se propone es un modelo principalmente fenomenológico y no pretende reproducir con toda precisión el valor numérico de las magnitudes físicas relevantes como lo son la energía de doble ionización E_I , el valor esperado $\langle \rho \rangle$ y la distancia de equilibrio R_{eq} del estado base ${}^3\Pi_u$ del sistema H_2 . El objetivo es simular, en forma cualitativa en mayor grado y con un modelo clásico, la descripción puramente cuántica ofrecida por el método variacional. Se asume que un estudio electrostático podría aportar información acerca de la posible existencia de sistemas moleculares exóticos de 2 electrones tal y como sucede para el caso de sistemas multiprotónicos de un electrón [9].

Cálculos electrostáticos

A partir de las funciones de prueba variacionales Ψ_{trial} (ec. 4.4) propuestas para el estudio del estado base ${}^3\Pi_u$ de la molécula H_2 en campos magnéticos fuertes [12], se calcula el perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad de probabilidad electrónica a lo largo del eje z , el cual definimos como

$$\Psi^2(z) = \frac{\int \Psi_{trial}^* \Psi_{trial} \rho_1 \rho_2 d\rho_1 dz_2 d\rho_2 d\varphi}{\int \Psi_{trial}^* \Psi_{trial} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}; z = z_1(z_2). \quad (4.5)$$

en donde \mathbf{r}_i y ρ_i son el vector de posición y coordenada ρ respectivamente

³ m denota la proyección del momento angular total a lo largo de la dirección del campo magnético B

del electrón i ($i = 1, 2$); φ es el ángulo entre \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 .

La elección de la función Ψ_{trial} esta basada en argumentos físicos relevantes del sistema molecular en estudio ([13]). El perfil de la densidad electrónica $\Psi^2(z)$ es obtenido numéricamente. La Figura 4.2 muestra el perfil $\Psi^2(z)$ para diferentes valores del campo magnético B . En general, el perfil $\Psi^2(z)$ presenta un máximo en $z = 0$ (punto medio entre los 2 protones de la molécula H_2), $\Psi^2(z)$ es una función par y decrece suavemente conforme $|z| \rightarrow \infty$, para fines practicos $\Psi^2(z) = 0$ a partir de $|z| > 10R_{eq}$.

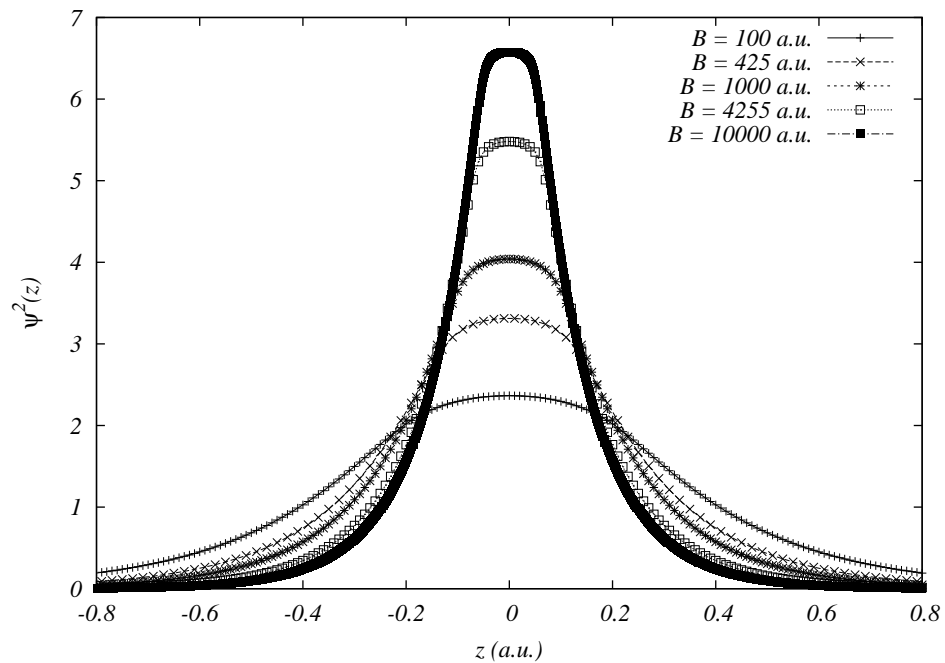


Figura 4.2: H_2 estado ${}^3\Pi_u$: Perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad electrónica Ψ_{trial}^2 para diferentes valores del campo magnético B (a.u.). El máximo del perfil $\Psi^2(z)$ se localiza en el punto medio entre los protones (Fig. 4.1), el máximo de $\Psi^2(z)$ se vuelve más angosto conforme aumenta el campo magnético; la nube electrónica tiende a concentrarse alrededor de este punto medio.

Con el propósito de obtener una aproximación analítica para la densidad $\Psi^2(z)$ con la cual trabajar mas adelante, se realiza una interpolación de $\Psi^2(z)$ utilizando una suma de 3 funciones gaussianas (normalizadas a su amplitud) de la forma:

$$F(z) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma_a^2}} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_a^2}} + \frac{D}{\sqrt{2\pi\sigma_d^2}} \left(e^{-\frac{(z-z_d)^2}{2\sigma_d^2}} + e^{-\frac{(z+z_d)^2}{2\sigma_d^2}} \right). \quad (4.6)$$

Con 5 parámetros de interpolación A , σ_a , D , z_d y σ_d que dependen del campo magnético B y que se comportan suavemente con B . En principio, debido a la condición de normalización se tienen no 5 sino 4 parámetros de interpolación libres.

La Figura 4.3 muestra el perfil de la densidad $\Psi^2(z)$ y su correspondiente interpolación $F(z)$ para un campo magnético de 100 a.u.

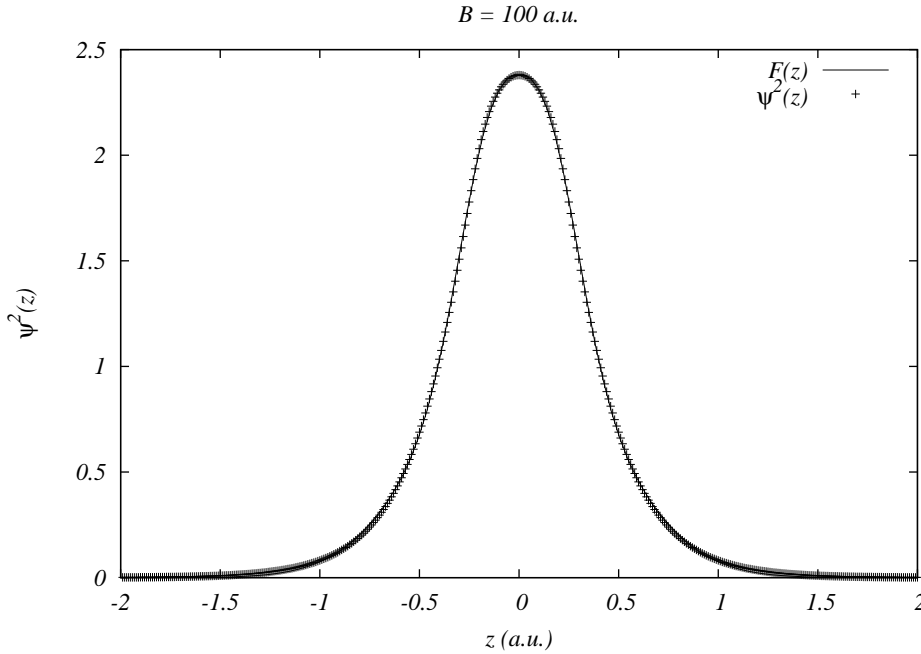


Figura 4.3: H_2 estado ${}^3\Pi_u$: Perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad electrónica Ψ_{trial}^2 con su correspondiente función de interpolación $F(z)$ (ec. 4.6) para un campo magnético B de 100 a.u. Para este valor del campo magnético, los 2 protones se localizan en los puntos $z = \pm \frac{R_{eq}}{2} = \pm 0.191$ respectivamente.

La tabla 4.2 muestra los valores obtenidos de los parámetros A , σ_a , D , z_d y σ_d como función del campo magnético B .

En el modelo electrostático que se presenta, la densidad de probabilidad $\Psi^2(z)$ es multiplicada por la carga electrónica del sistema H_2 ($2e = -2$, en

B (a.u.)	A	σ_a	D	z_d	σ_d
100	0.634353	0.42474	0.182824	0.147243	0.159576
425	0.641214	0.314036	0.179393	0.100078	0.105804
1000	0.648732	0.261546	0.175634	0.079692	0.0844633
4255	0.664953	0.195811	0.167524	0.056173	0.0591285
10000	0.670173	0.167406	0.164914	0.045671	0.0493041

Tabla 4.2: H_2 estado base $^3\Pi_u$: Parámetros de interpolación A , σ_a , D , z_d y σ_d como función del campo magnético B . Las amplitudes $A(D)$ de las funciones gaussianas aumentan(disminuyen) conforme crece el campo magnético B . La evolución de los parámetros muestra que la nube electrónica tiende a concentrarse en torno al punto medio ($z = 0$) de la cadena molecular. El cambio de los parámetros como función del campo magnético B es suave.

unidades atómicas) para obtener una densidad lineal de carga electrónica efectiva:

$$\lambda(z) = 2e * \Psi^2(z) = -2F(z). \quad (4.7)$$

A su vez, $\lambda(z)$ se compone de una densidad electrónica lineal $\lambda_1(z) = \frac{\lambda(z)}{2}$ asociada con el electrón e_1 que se considera esta en estado base ($m = 0$, m denota la proyección del momento angular total a lo largo de la dirección del campo magnético B) y una densidad electrónica superficial $\sigma_2(z; \rho_0) = \frac{1}{2\pi\rho} \frac{\lambda(z)}{2} \delta(\rho - \rho_0)$ (simulando la excitación $|m| = 1$) asociada con el electrón e_2 . El eje del cilindro sobre el cual se localiza la densidad superficial de carga electrónica $\sigma_2(z; \rho_0)$ coincide con el eje z , y el radio del cilindro lo denotamos con ρ_0 , para el cual el modelo electrostático asume que $\rho_0 \sim \langle \rho \rangle$. Ambas densidades deben estar normalizadas a la carga del electrón que en unidades atómicas es igual a -1.

$$e_1 = \int \lambda_1(z) dz = -1 \quad (4.8)$$

$$e_2 = \int \sigma_2(z; \rho_0) dV = -1 \quad (4.9)$$

La expresión de $\lambda_1(z)$ y $\sigma_2(z; \rho_0)$ en términos de $F(z)$ esta dada por:

$$\lambda_1(z) = -F(z) \quad ; \quad \sigma_2(z; \rho_0) = \frac{-F(z)}{2\pi\rho} \delta(\rho - \rho_0) \quad (4.10)$$

De las ecuaciones (4.6)-(4.8) se concluye que los parámetros A y D representan físicamente fragmentos $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ de carga electrónica efectiva.

$$e_1 = \int \lambda_1(z) dz = e_a + 2e_d = -1 \quad ; \quad e_a, e_d < 0. \quad (4.11)$$

La energía de interacción coulombiana E_{coul} entre la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ y los 2 protones (localizados en $z = \pm \frac{R_{eq}}{2}$ respectivamente) de la molécula H_2 diverge para todo valor del campo magnético B debido a la singularidad de Coulomb. Para evitar este valor infinito en la energía E_{coul} , la densidad lineal $\lambda_1(z)$ es reducida a su vez a una configuración de 3 cargas puntuales localizadas a lo largo del eje z sin la introducción de un potencial de coulomb efectivo, anteriormente se hizo notar que las amplitudes A y D involucradas en la definición de $\lambda_1(z)$ (ec. 4.10) representan una especie de cargas puntuales efectivas. Estas cargas puntuales se colocan en el centro de la función gaussiana correspondiente, es decir, al punto $z = z_a = 0$ se le asigna la carga e_a y a cada uno de los puntos $z = \pm z_d$ la carga e_d .

La Figura 4.4 muestra la configuración del modelo electrostático para el sistema H_2 .

Denotemos con R la distancia de separación entre los 2 protones de la molécula H_2 . Enseguida se calcula la energía de interacción coulombiana E_{coul} del sistema H_2 . Esta energía considera la interacción repulsiva entre protones, la interacción atractiva entre los protones y las cargas puntuales e_a-e_d (asociadas a e_1), la interacción atractiva entre protones y la densidad de carga electrónica $\sigma_2(z; \rho_0)$ (relacionada con el electrón e_2), y la interacción repulsiva entre los electrones e_1 y e_2 , es decir, entre las cargas puntuales e_a-e_d y la densidad superficial de carga $\sigma_2(z; \rho_0)$. La interacción de la carga puntual e_a con la carga e_d no se considera (el electrón e_1 no interactúa consigo mismo). A continuación se muestra la expresión de la energía coulombiana E_{coul} (en Rydbergs) del modelo electrostático de la molécula H_2 :

$$E_{coul} = 2(E_{p-p} + E_{p-e} + E_{e-e}). \quad (4.12)$$

E_{p-p} denota la interacción coulombiana (repulsiva) entre los 2 protones de la molécula H_2 :

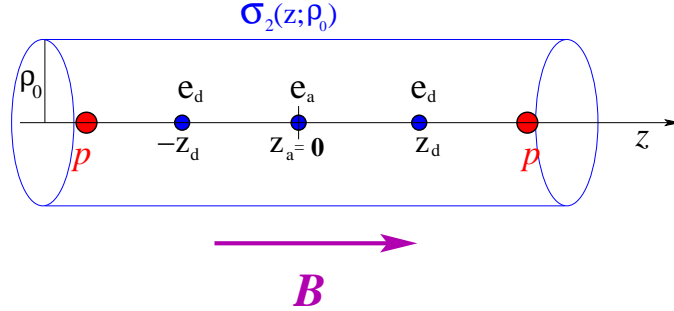


Figura 4.4: H_2 estado ${}^3\Pi_u$: Modelo electrostático, sobre el eje z se localizan los 2 protones del sistema H_2 y un conjunto de 3 cargas puntuales (donde $e_a + 2e_d = -1$; $e_a, e_d < 0$) asociadas al electrón e_1 que se considera esta en un estado base ($m = 0$). La densidad superficial cilíndrica, que simula la excitación $|m| = 1$, asociada al electrón e_2 se denota por $\sigma_2(z; \rho_0)$, donde ρ_0 corresponde al radio del cilindro.

$$E_{p-p} = \frac{1}{R}. \quad (4.13)$$

La interacción atractiva entre los 2 protones y los electrones e_1 y e_2 viene dada por:

$$E_{p-e} = \frac{4e_a}{R} + \frac{2e_d}{|\frac{R}{2} - z_d|} + \frac{2e_d}{|\frac{R}{2} + z_d|} + \Phi(z = -\frac{R}{2}) + \Phi(z = \frac{R}{2}). \quad (4.14)$$

donde $\Phi(z; \rho_0)$ es el potencial electrostático producido por la densidad superficial de carga $\sigma_2(z; \rho_0)$ asociada al electrón 2:

$$\Phi(z; \rho_0) = \int \frac{\sigma_2(z'; \rho_0)}{\sqrt{\rho_0^2 + (z - z')^2}} dz' d\rho' d\phi'. \quad (4.15)$$

La interacción coulombiana E_{e-e} (correlación) entre el electrón 1 y el electrón 2 se calcula con la siguiente expresión:

$$E_{e-e} = e_a \Phi(z = z_a = 0) + e_d \Phi(z = -z_d) + e_d \Phi(z = z_d). \quad (4.16)$$

4.1.3. Resultados

En esta sección se presentan las interpolaciones de los parámetros A , σ_a , D , z_d , σ_d que definen la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ (ec. 4.10), como función del campo magnético B . Se insiste en que los parámetros $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ poseen el significado físico de cargas puntuales efectivas (ver Figura 4.4).

Se propone la siguiente función para realizar la interpolación de la carga puntual $A = |e_a|$ del modelo electrostático del sistema H_2 (Fig. 4.4):

$$A(B) = \frac{a_A + b_A B}{c_A + d_A B}. \quad (4.17)$$

donde a_A , b_A , c_A y d_A son parámetros.

La Tabla 4.3 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_A , b_A , c_A y d_A .

a_A	b_A	c_A	d_A
1.67572	0.00113786	2.65311	0.00168171

Tabla 4.3: H_2 estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros a_A , b_A , c_A y d_A que ajustan la carga puntual $A = |e_a|$ (fija en $z = 0$) del modelo electrostático del sistema H_2 (Fig. 4.4). Para $B \rightarrow \infty$ se tiene que $A(B) \rightarrow \frac{b_A}{d_A} = 0.6766$.

La Figura 4.5 exhibe el comportamiento de la carga puntual $|e_a(B)|$ asociada con el modelo electrostático del sistema H_2 .

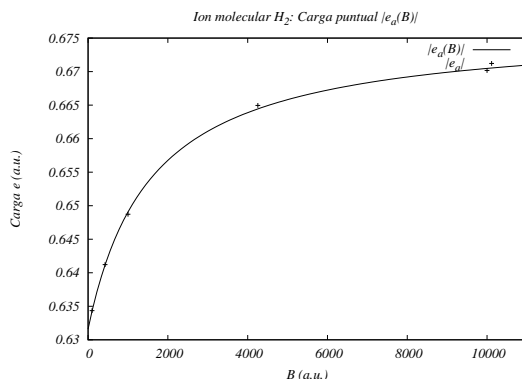


Figura 4.5: H₂ estado ${}^3\Pi_u$: Evolución de la carga puntual $A = |e_a|$ (fija en $z = 0$) asociada con el modelo electrostático del sistema H₂ (Fig. 4.4). La carga puntual $|e_a|(B)$ crece suavemente conforme aumenta el campo magnético B . La carga $A = |e_a|$ esta expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

La condición $e_a + 2e_d = -1$ junto con la relación $D = |e_d|$ fijan inmediatamente la función $D(B)$, la cual se muestra a continuación:

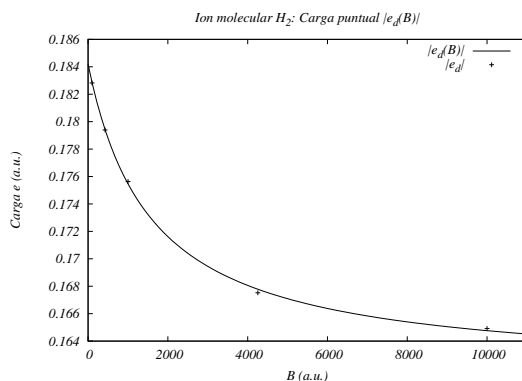


Figura 4.6: H₂ estado ${}^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la carga puntual $D = |e_d|$ (fija en $z = z_d$ y $z = -z_d$) del modelo electrostático del sistema H₂. La carga puntual $|e_d|$ disminuye conforme aumenta el campo magnético B . La carga $D = |e_d|$ esta expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

En la Figura 4.7 se muestra en paralelo el comportamiento de las cargas puntuales $|e_a|$ y $|e_d|$ como función del campo magnético B .

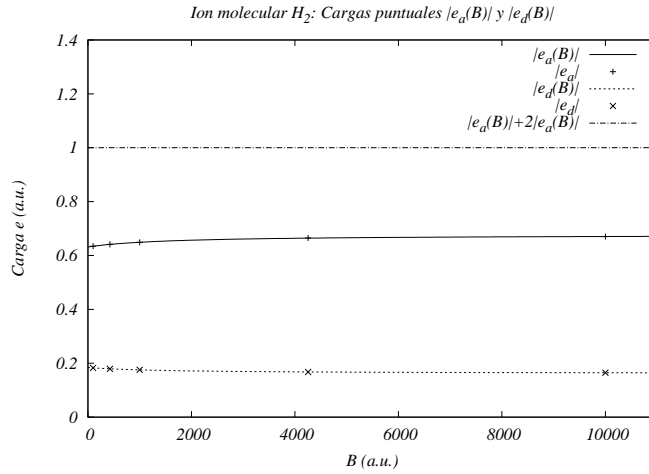


Figura 4.7: H₂ estado $^3\Pi_u$: Cargas puntuales $|e_a|$ y $|e_d|$ asociadas con el modelo electrostático del sistema H₂ (Fig. 4.4). La carga electrónica esta expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

La interpolación del parámetro σ_a se lleva a cabo con la siguiente función:

$$\sigma_a(B) = \frac{a_{\sigma_a}}{1 + b_{\sigma_a} \log(1 + c_{\sigma_a}^2 B^2 + d_{\sigma_a}^4 B^4)}. \quad (4.18)$$

donde a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a} son parámetros.

La Tabla 4.4 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a}

a_{σ_a}	b_{σ_a}	c_{σ_a}	d_{σ_a}
2.68367	0.62449	0.692905	0.0394375

Tabla 4.4: H₂ estado $^3\Pi_u$: Parámetros a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a} que ajustan la varianza σ_a definida por la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ (ec. 4.10) del modelo electrostático del sistema H₂.

La Figura 4.8 presenta el comportamiento de la varianza σ_a como función del campo magnético B .

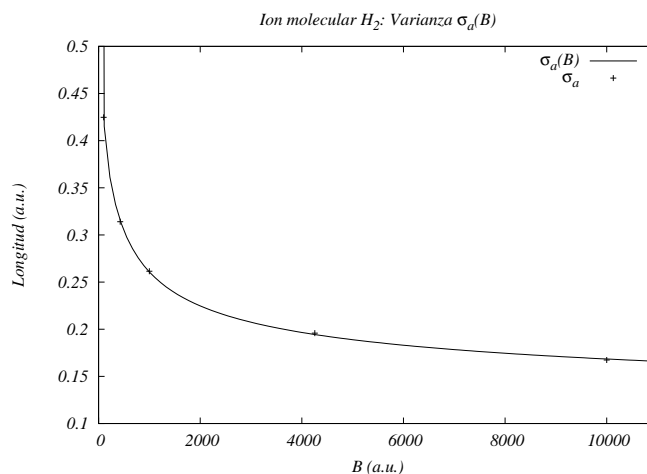


Figura 4.8: H₂ estado $^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la varianza σ_a asociada con el modelo electrostático del sistema H₂. La varianza σ_a posee unidades de distancia, para la cual se emplean unidades atómicas.

La interpolación del parámetro σ_d se lleva a cabo utilizando la siguiente función:

$$\sigma_d(B) = \frac{a_{\sigma_d}}{1 + b_{\sigma_d} \log(1 + c_{\sigma_d}^2 B^2 + d_{\sigma_d}^4 B^4)}. \quad (4.19)$$

donde a_{σ_d} , b_{σ_d} , c_{σ_d} y d_{σ_d} son parámetros.

La Tabla 4.5 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_{σ_d} , b_{σ_d} , c_{σ_d} y d_{σ_d}

a_{σ_d}	b_{σ_d}	c_{σ_d}	d_{σ_d}
3.70302	3.4712	0.242246	0.0206425

Tabla 4.5: H₂ estado $^3\Pi_u$: Parámetros a_{σ_d} , b_{σ_d} , c_{σ_d} y d_{σ_d} que ajustan la varianza σ_d definida por la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ (ec. 4.10) del modelo electrostático del sistema H₂.

La Figura 4.9 presenta el comportamiento de la varianza σ_d como función del campo magnético B .

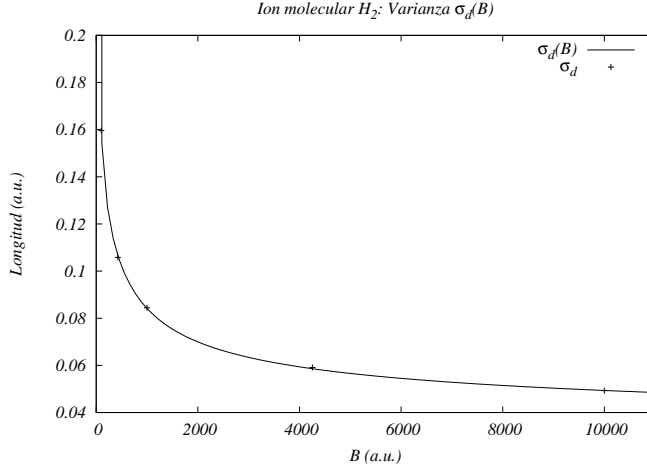


Figura 4.9: H_2 estado ${}^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la varianza σ_d asociada con el modelo electrostático del sistema H_2 . La varianza σ_d posee unidades de distancia, para la cual se emplean unidades atómicas.

La función empleada en la interpolación de z_d es la siguiente:

$$z_d(B) = \frac{a_d}{1 + b_d \log(1 + c_d^2 B^2 + d_d^4 B^4)}. \quad (4.20)$$

donde a_d, b_d, c_d y d_d son parámetros.

La elección de esta función así como de las demás funciones $R_{eq}(B)$, $\sigma_a(B)$ y $\sigma_d(B)$, se basa en ideas anteriores de Turbiner-Kaidalov-López [14], con las cuales se busca reproducir un comportamiento asintótico adecuado de $\langle |z| \rangle$ para campos magnéticos grandes.

La Tabla 4.6 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_d, b_d, c_d y d_d

a_d	b_d	c_d	d_d
1.0152	1.05531	0.161479	0.0140288

Tabla 4.6: H_2 estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros a_d, b_d, c_d y d_d que ajustan la posición del centro z_d del modelo electrostático del sistema H_2 (Fig. 4.4).

La Figura 4.10 presenta el comportamiento de la posición del centro z_d como función del campo magnético B .

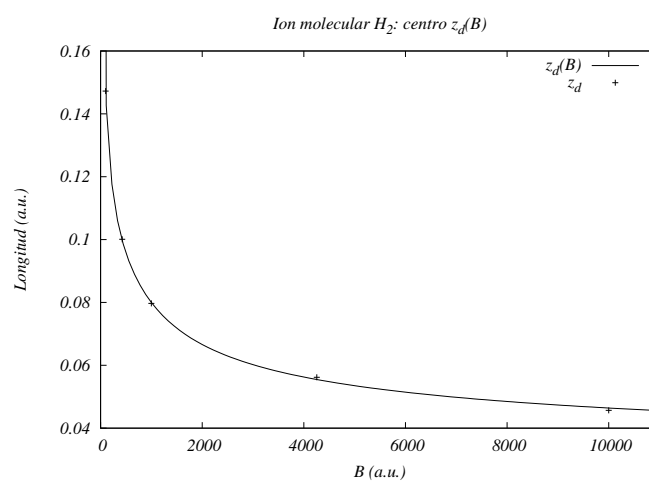


Figura 4.10: H_2 estado ${}^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la posición del centro z_d , las 2 cargas puntuales e_d se localizan en $z = \pm z_d$ respectivamente (Fig. 4.4).

En la Figura 4.11 se muestra el comportamiento de la posición del centro z_d en unidades adimensionales para las cuales $R_{eq} = 1$.

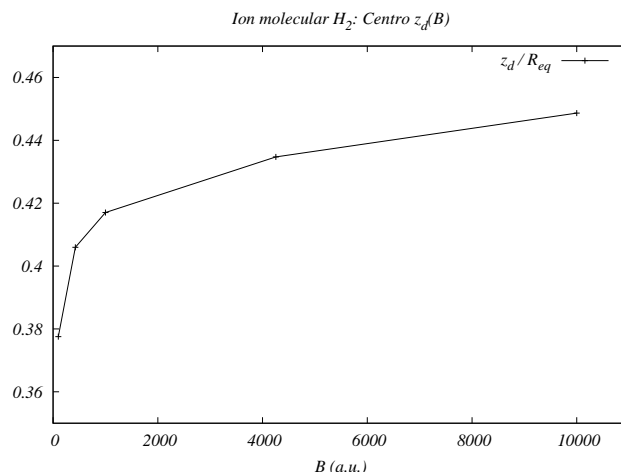


Figura 4.11: H_2 estado ${}^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la posición del centro z_d (Fig. 4.4) en unidades adimensionales para las cuales $R_{eq} = 1$. La distancia R_{eq} denota la separación entre los 2 protones del sistema H_2 (Fig. 4.1). Para el intervalo de campos magnéticos $100 \leq B \leq 10000$ a.u., el centro z_d se localiza entre la posición de los 2 protones de la molécula H_2 .

Como se mencionó anteriormente, el modelo electrostático que se propone para el estudio del estado base ${}^3\Pi_u$ del sistema H_2 es un modelo principalmente fenomenológico que no pretende reproducir con toda precisión el valor numérico de las magnitudes físicas relevantes, en particular la energía de doble ionización variacional E_I , el valor esperado $\langle \rho \rangle$ y la distancia de equilibrio R_{eq} del sistema H_2 . El objetivo es simular, en forma cualitativa en mayor grado y con un modelo clásico, la descripción puramente cuántica ofrecida por el método variacional. Si consideramos $\rho_0 = \langle \rho \rangle$ y $R = R_{eq}$, la energía E_{coul} (ec. 4.12) del modelo electrostático es aproximadamente $-2E_I$. Por tal motivo no consideramos $\rho_0 = \langle \rho \rangle$ y $R = R_{eq}$, sino valores diferentes en su respectivo caso. De esta manera el modelo electrostático propuesto, proporciona una expresión (ec. 4.12) para E_{coul} e intervalos $[\rho_{0min}, \rho_{0max}]$ y $[R_{min}, R_{max}]$ para ρ_0 y R respectivamente, en los cuales las desviaciones de ρ_0 , R y E_{coul} comparadas con los valores $\langle \rho \rangle$, R_{eq} y $-E_I$ (obtenidos con el método variacional)

respectivamente, son menores al 30 % en unidades adimensionales donde $\langle \rho \rangle$, R_{eq} y E_I son igual a 1, para los campos magnéticos considerados. En este sentido el modelo electrostático propuesto no es tan bueno comparado con el modelo usado para sistemas multiprotónicos de un electrón (ver sección 3). En el caso de sistemas multiprotónicos de 2 electrones, además de la inherente complejidad que aparece al considerar la interacción entre los 2 electrones, la energía E_{coul} (ec. 4.12) no puede ser expresada en términos de funciones elementales, por lo tanto la condición $E_{coul} = -E_I$ no permite, a diferencia de los sistemas de un electrón, eliminar uno de los parámetros de los que depende la energía E_{coul} .

En el rango de campos magnéticos $100 \leq B \leq 100000$ a.u., las características y resultados del modelo electrostático (Fig. 4.4) que se propone para el estudio de la molécula H_2 en campos magnéticos fuertes son las siguientes:

- El sistema H_2 en presencia de campos magnéticos intensos puede ser descrito mediante: (1) una colección de 3 cargas puntuales (Fig. 4.4) que se localizan a lo largo del eje z (dirección del campo magnético) asociadas al electrón 1, simulando $m = 0$, y (2) una densidad superficial cilíndrica $\sigma_2(z; \rho_0)$ asociada al electrón 2, simulando la excitación $|m| = 1$. El eje del cilindro sobre el cual se localiza la densidad superficial de carga electrónica asociada al electrón 2 coincide con el eje z , y el radio del cilindro lo denotamos con ρ_0 , para el cual el modelo electrostático asume que $\rho_0 \sim \langle \rho \rangle$. Ambas densidades deben estar normalizadas a la carga del electrón que en unidades atómicas es igual a -1. El modelo que se propone es un modelo principalmente fenomenológico que no pretende reproducir con toda precisión el valor numérico de las magnitudes físicas relevantes como lo son la energía de doble ionización E_I , el valor esperado $\langle \rho \rangle$ y la distancia de equilibrio R_{eq} del sistema H_2 . El objetivo es modelar, en forma cualitativa en mayor grado y con un modelo clásico, la descripción puramente cuántica ofrecida por el método variacional.
- La carga puntual e_a localizada en $z = 0$ (punto medio entre los 2 protones de la molécula H_2) constituye aproximadamente el 65 % de la carga electrónica asociada al electrón 1, y aumenta conforme crece el campo magnético B , mientras la carga puntual e_d localizada en $z = \pm z_d$ disminuye. Conforme crece el campo magnético B , la carga puntual e_d localizada en $z = \pm z_d$ se acerca al protón ubicado en $z = \pm \frac{R_{eq}}{2}$ respectivamente.

- El modelo electrostático que se ha propuesto predice una energía de amarre E_{coul} (ec. 4.12) mayor que la correspondiente energía variacional $-E_I$. Si los valores de R y ρ_0 son mayores que R_{eq} y $\langle\rho\rangle$ respectivamente, es decir, cuando el "tamaño" del sistema es mayor comparado con los resultados variacionales de R_{eq} y $\langle\rho\rangle$, entonces la energía E_{coul} aumenta haciendo que su valor sea mas parecido a la energía variacional $-E_I$.

La Tabla 4.7 muestra los intervalos $[\rho_{0min}, \rho_{0max}]$ y $[R_{min}, R_{max}]$ para ρ_0 y R respectivamente, en los cuales las desviaciones de ρ_0 , R y E_{coul} (ec. 4.12) respecto de los valores precisos $\langle\rho\rangle$, R_{eq} y $-E_I$ -obtenidos con el método variacional- son menores al 30 % para los campos magnéticos considerados, en unidades adimensionales donde $\langle\rho\rangle$, R_{eq} y E_I son igual a 1.

B (a.u.)	ΔR (a.u.)	$\Delta\rho_0$ (a.u.)	$\Delta E_{coul}(Ry)$
100	$[1.26R_{eq}, 1.3R_{eq}]$	$[1.26\langle\rho\rangle, 1.3\langle\rho\rangle]$	$[-1.296E_I, -1.238E_I]$
425	$[1.27R_{eq}, 1.3R_{eq}]$	$[1.27\langle\rho\rangle, 1.3\langle\rho\rangle]$	$[-1.293E_I, -1.246E_I]$
1000	$[1.27R_{eq}, 1.3R_{eq}]$	$[1.27\langle\rho\rangle, 1.3\langle\rho\rangle]$	$[-1.295E_I, -1.247E_I]$
4255	$[1.27R_{eq}, 1.3R_{eq}]$	$[1.27\langle\rho\rangle, 1.3\langle\rho\rangle]$	$[-1.285E_I, -1.236E_I]$
10000	$[1.29R_{eq}, 1.3R_{eq}]$	$[1.29\langle\rho\rangle, 1.3\langle\rho\rangle]$	$[-1.283E_I, -1.266E_I]$

Tabla 4.7: H_2 estado ${}^3\Pi_u$: Intervalos $[\rho_{0min}, \rho_{0max}]$ y $[R_{min}, R_{max}]$ para ρ_0 y R respectivamente. La energía E_{coul} (ec. 4.12) predicha por el modelo electrostático (Fig. 4.4), con valores de ρ_0 y R dentro de los intervalos $[\rho_{0min}, \rho_{0max}]$ y $[R_{min}, R_{max}]$ respectivamente, presenta una desviación menor al 30 % comparada con la energía $-E_I$.

4.2. La molécula H_3^+

4.2.1. Introducción

Al igual que el sistema H_2 la molécula H_3^+ ha sido estudiada en presencia de campos magnéticos fuertes [15]. Se ha encontrado que la configuración más estable del sistema es paralela al campo magnético B (ver Fig. 4.12). El estado con menor energía total (estado base) depende de la intensidad del campo magnético, evoluciona de un estado singlete $^1\Sigma_g$ para campos magnéticos pequeños $B < 0.2$ a.u. hacia un estado débilmente ligado $^3\Sigma_u$ en el dominio de campos magnéticos $0.2 \lesssim B \lesssim 20$ a.u. Sin embargo, para $B > 20$ a.u. el estado base evoluciona a un estado fuertemente ligado $^3\Pi_u$ (la notación empleada se explica en la sección 4.1.1).

Es importante mencionar que el ion molecular H_3^+ posee la menor energía total de entre todas las cadenas hidrogenoides de 2 electrones en el rango de campos magnéticos $100 \lesssim B \lesssim 2 \times 10^3$ a.u. .

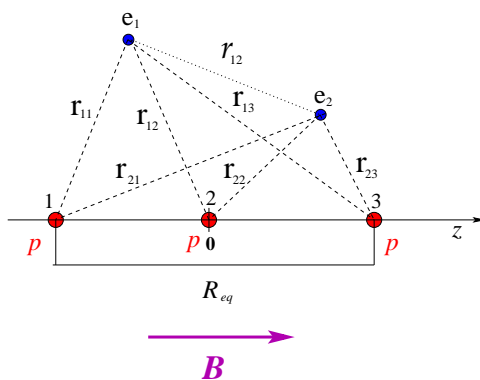


Figura 4.12: El ion molecular H_3^+ en configuración paralela en un campo magnético uniforme y constante $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. A lo largo del eje z , puntos $z = \pm \frac{R_{eq}}{2}$ y $z = 0$, se localizan los 3 protones del sistema H_3^+ indicados con una p , el símbolo e_i ($i = 1, 2$) denota al i -ésimo electrón, r_{i1} , r_{i2} y r_{i3} corresponden a las distancias entre el i -ésimo electrón y el protón 1, 2 y 3 respectivamente, r_{12} indica la separación entre el electrón e_1 y el electrón e_2 . R_{eq} es la distancia de equilibrio del sistema.

El Hamiltoniano que describe al sistema H_3^+ cuando el campo magnético es

orientado a lo largo del eje z , $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, puede ser escrito como ⁴

$$\mathcal{H} = \sum_{\ell=1}^2 \left(-\nabla_{\ell}^2 + \frac{B^2}{4} \rho_{\ell}^2 \right) - 2 \sum_{\substack{\ell=1,2 \\ i=1,2,3}} \frac{1}{r_{\ell i}} + \frac{2}{r_{12}} + \frac{10}{R_{eq}} + B(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z), \quad (4.21)$$

donde $\hat{L}_z = \hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_2}$ y $\hat{S}_z = \hat{S}_{z_1} + \hat{S}_{z_2}$ son las componentes z de los operadores de momento angular y de espín total respectivamente, y $\rho_{\ell} = \sqrt{x_{\ell}^2 + y_{\ell}^2}$.

En los cálculos variacionales [15] se utilizó la siguiente función de prueba:

$$\Psi_{(trial)} = (1 - P_{12})(1 + P_{13})(1 + P_{12} + P_{23})\rho_1^{|m|} e^{im\phi_1} \\ A \left(e^{-\sum_{i=1,2,3} \alpha_{\ell i} r_{\ell i}} \right) e^{\gamma r_{12} - B\beta_1 \frac{\rho_1^2}{4} - B\beta_2 \frac{\rho_2^2}{4}} \quad (4.22)$$

donde $\alpha_{\ell i}$, γ , β_1 y β_2 son parámetros variacionales, P_{12} es el operador que intercambia los 2 electrones e_1 y e_2 , y P_{ij} , ($i, j = 1, 2, 3$) son los operadores que intercambian los protones i y j .

La Tabla 4.8 presenta como función del campo magnético B , los resultados obtenidos [15] del estado ${}^3\Pi_u$ para la distancia de equilibrio R_{eq} , la energía de doble ionización E_I y el valor esperado $\langle \rho \rangle$ ⁵.

4.2.2. Modelo electrostático de cargas puntuales y un cilindro cargado

En esta sección se presenta un modelo electrostático para el estado base ${}^3\Pi_u$ del ion molecular H_3^+ en campos magnéticos intensos en el rango de

⁴En el Hamiltoniano se incluye un factor multiplicativo de 2 con el fin de obtener las energías en Rydbergs.

⁵Empleando la amplitud de probabilidad $\Psi_{(trial)}$, se calcula el valor esperado $\langle \rho \rangle$ de ρ_1 ó ρ_2 , este valor es el mismo debido a que la función $\Psi_{(trial)}$ es antisimétrica ante el intercambio de los 2 electrones, dado por:

$$\langle \rho \rangle = \frac{\int \rho_1 |\Psi_{trial}|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{\int |\Psi_{trial}|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}.$$

en donde \mathbf{r}_i es el vector de posición del electrón i ($i = 1, 2$) y ρ_1 denota la distancia del electrón e_1 al eje z que coincide con la dirección del campo magnético B .

B (a.u.)	E_I (Ry)	R_{eq} (a.u.)	$\langle \rho \rangle$ (a.u.)
100	18.9147	0.7894	0.1542
1000	44.5378	0.3659	0.0493
10000	95.2140	0.1859	0.0156
44140	115.2278	0.1560	0.0114

Tabla 4.8: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Resultados variacionales para la distancia de equilibrio R_{eq} (a.u.), energía de doble ionización E_I (Ry) y el valor esperado $\langle \rho \rangle$ (a.u.).

$100 \lesssim B \lesssim 44140$ a.u. . Para esto se consideran los cálculos variacionales en la aproximación (de orden cero) de Born-Oppenheimer y la configuración lineal, paralela al campo magnético B (ver Figura 4.12). En este modelo a partir de la correspondiente función de prueba Ψ_{trial} (ec. 4.23) se define una densidad de carga electrónica efectiva $\lambda(z)$ a lo largo del eje z . En el estado ${}^3\Pi_u$, un estado con $|m| = 1$, dada la forma de la función Ψ_{trial} (ec. 4.23) es lícito considerar que uno de los electrones esta en su estado base ($m = 0$) mientras que el otro se encuentra en un estado excitado⁶ ($|m| = 1$). El modelo electrostático expresa esta densidad electrónica efectiva $\lambda(z)$ como una superposición de 2 densidades de carga electrónica: (1) una densidad lineal a lo largo del eje z asociada al electrón 1, simulando el estado base ($m = 0$) del electrón y (2) una densidad superficial cilíndrica asociada al electrón 2, simulando la excitación $|m| = 1$. El eje del cilindro sobre el cual se localiza la densidad superficial de carga electrónica asociada al electrón 2 coincide con el eje z , y el radio del cilindro lo denotamos con ρ_0 , para el cual el modelo electrostático asume que $\rho_0 \sim \langle \rho \rangle$. Ambas densidades deben estar normalizadas a la carga del electrón que en unidades atómicas es igual a -1. El modelo que se propone es un modelo principalmente fenomenológico y no pretende reproducir con toda precisión el valor numérico de las magnitudes físicas relevantes como lo son la energía de doble ionización E_I , el valor esperado $\langle \rho \rangle$ y la distancia de equilibrio R_{eq} del estado base ${}^3\Pi_u$ del sistema H_3^+ . El objetivo es simular, en forma cualitativa en mayor grado y con un modelo clásico, la descripción puramente cuántica ofrecida por el método variacional. Se asume que un estudio electrostático podría aportar información acerca de la posible

⁶ m denota la proyección del momento angular total a lo largo de la dirección del campo magnético B

existencia de sistemas moleculares exóticos de 2 electrones tal y como sucede para el caso de sistemas multiprotónicos de un electrón [9].

Cálculos electrostáticos

A partir de las funciones de prueba variacionales Ψ_{trial} (ec. 4.23) propuestas para el estudio del estado base ${}^3\Pi_u$ de la molécula H_3^+ en campos magnéticos fuertes [15], se calcula el perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad de probabilidad electrónica a lo largo del eje z , el cual definimos como

$$\Psi^2(z) = \frac{\int \Psi_{trial}^* \Psi_{trial} \rho_1 \rho_2 d\rho_1 dz_2 d\rho_2 d\varphi}{\int \Psi_{trial}^* \Psi_{trial} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}; z = z_1(z_2). \quad (4.23)$$

en donde \mathbf{r}_i y ρ_i son el vector de posición y coordenada ρ respectivamente del electrón i ($i = 1, 2$); φ es el ángulo entre \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 .

La elección de la función Ψ_{trial} esta basada en argumentos físicos relevantes del sistema molecular en estudio ([13]). El perfil de la densidad electrónica $\Psi^2(z)$ es obtenido numéricamente. La Figura 4.13 muestra el perfil $\Psi^2(z)$ para diferentes valores del campo magnético B . En general, el perfil $\Psi^2(z)$ presenta un máximo en el punto medio entre los protones mas externos de la molécula H_3^+ , y alrededor de estos últimos un punto de inflexión. El perfil $\Psi^2(z)$ es una función par y decrece rápidamente conforme $|z| \rightarrow \infty$, para fines prácticos $\Psi^2(z) = 0$ a partir de $|z| > 10R_{eq}$. En comparación con el sistema H_2 , el perfil $\Psi^2(z)$ de la molécula H_3^+ posee mas estructura.

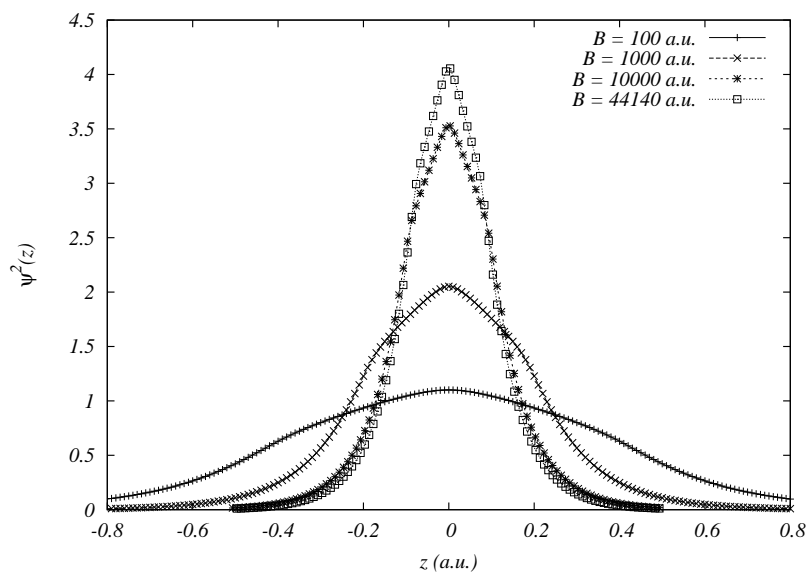


Figura 4.13: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad electrónica Ψ_{trial}^2 para diferentes valores del campo magnético B (a.u.). El máximo del perfil $\Psi^2(z)$ se localiza en la posición del protón central ($z = 0$, ver Fig. 4.12) que coincide con el punto medio entre los protones mas externos de la molécula H_3^+ , el máximo de $\Psi^2(z)$ se vuelve más angosto conforme aumenta el campo magnético; la nube electrónica tiende a concentrarse alrededor del protón central. A diferencia de los perfiles $\Psi^2(z)$ del sistema H_2 , en este caso se presenta una estructura en forma de hombros, los cuales aparecen alrededor de la posición de los protones mas externos de la molécula H_3^+ .

Con el propósito de obtener una aproximación analítica para la densidad $\Psi^2(z)$ con la cual trabajar mas adelante, se realiza una interpolación de $\Psi^2(z)$ utilizando una suma de 4 funciones gaussianas (normalizadas a su amplitud) de la forma:

$$F(z) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma_a^2}} \left(e^{-\frac{(z-z_a)^2}{2\sigma_a^2}} + e^{-\frac{(z+z_a)^2}{2\sigma_a^2}} \right) + \frac{D}{\sqrt{2\pi\sigma_d^2}} \left(e^{-\frac{(z-z_d)^2}{2\sigma_d^2}} + e^{-\frac{(z+z_d)^2}{2\sigma_d^2}} \right). \quad (4.24)$$

Con 6 parámetros de interpolación A , z_a , σ_a , D , z_d y σ_d que dependen del campo magnético B y que se comportan suavemente con B . Debido a la condición de normalización, se tienen no 6 sino 5 parámetros de interpolación libres.

La Figura 4.14 muestra el perfil de la densidad $\Psi^2(z)$ y su correspondiente interpolación $F(z)$ para un campo magnético de 100 a.u.

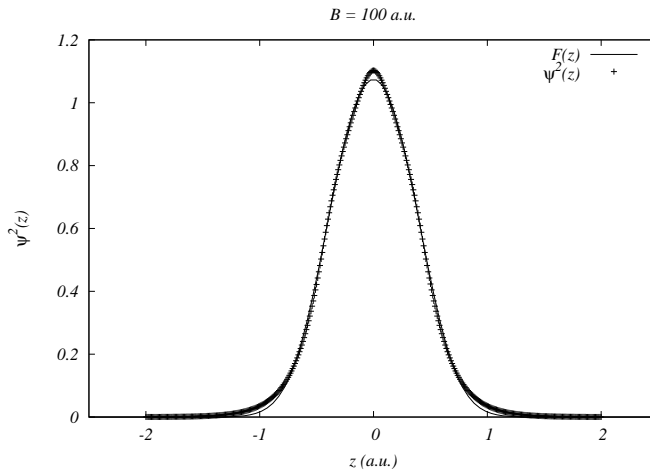


Figura 4.14: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad electrónica Ψ_{trial}^2 con su correspondiente función de interpolación $F(z)$ (ec. 4.25) para un campo magnético B de 100 a.u.

La Tabla 4.9 muestra los valores obtenidos de los parámetros A , z_a , σ_a , D , z_d y σ_d como función del campo magnético B .

B (a.u.)	A	z_a	σ_a	D	z_d	σ_d
100	0.32950	0.20773	0.29793	0.17049	0.19735	0.27051
1000	0.32376	0.10027	0.12499	0.17624	0.09147	0.26435
10000	0.28318	0.04655	0.05925	0.21682	0.04649	0.14583
44140	0.25980	0.04575	0.05794	0.24019	0.03901	0.13892

Tabla 4.9: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros de interpolación A , z_a , σ_a , D , z_d y σ_d como función del campo magnético B . La amplitud $A(D)$ de las funciones gaussianas disminuye(aumenta) conforme crece el campo magnético, la evolución de los parámetros indica que la nube electrónica tiende a concentrarse en torno al punto medio de la cadena molecular (punto $z = 0$). El cambio de los parámetros como función del campo magnético B es suave.

En el modelo electrostático que se presenta, la densidad de probabilidad $\Psi^2(z)$ es multiplicada por la carga electrónica del sistema H_3^+ ($2e = -2$, en unidades atómicas) para obtener una densidad lineal de carga electrónica efectiva:

$$\lambda(z) = 2e * \Psi^2(z) = -2F(z). \quad (4.25)$$

A su vez, $\lambda(z)$ se compone de una densidad electrónica lineal $\lambda_1(z) = \frac{\lambda(z)}{2}$ asociada con el electrón e_1 que se considera esta en estado base ($m = 0$, m denota la proyección del momento angular total a lo largo de la dirección del campo magnético B) y una densidad electrónica superficial $\sigma_2(z; \rho_0) = \frac{1}{2\pi\rho} \frac{\lambda(z)}{2} \delta(\rho - \rho_0)$ (simulando la excitación $|m| = 1$) asociada con el electrón e_2 . El eje del cilindro sobre el cual se localiza la densidad superficial de carga electrónica $\sigma_2(z; \rho_0)$ coincide con el eje z , y el radio del cilindro lo denotamos con ρ_0 , para el cual el modelo electrostático asume que $\rho_0 \sim \langle \rho \rangle$. Ambas densidades deben estar normalizadas a la carga del electrón que en unidades atómicas es igual a -1.

$$e_1 = \int \lambda_1(z) dz = -1 \quad (4.26)$$

$$e_2 = \int \sigma_2(z; \rho_0) dV = -1 \quad (4.27)$$

La expresión de $\lambda_1(z)$ y $\sigma_2(z; \rho_0)$ en términos de $F(z)$ esta dada por:

$$\lambda_1(z) = -F(z) \quad ; \quad \sigma_2(z; \rho_0) = \frac{-F(z)}{2\pi\rho} \delta(\rho - \rho_0) \quad (4.28)$$

De las ecuaciones (4.25)-(4.27) se concluye que los parámetros A y D representan físicamente fragmentos $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ de carga electrónica efectiva.

$$e_1 = \int \lambda_1(z) dz = e_a + 2e_d = -1 \quad ; \quad e_a, e_d < 0. \quad (4.29)$$

La energía de interacción coulombiana E_{coul} entre la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ y los 3 protones (2 de ellos localizados en $z = \pm \frac{R_{eq}}{2}$ y el protón restante en $z = 0$) de la molécula H_3^+ , diverge para todo valor del campo magnético B debido a la singularidad de Coulomb. Para evitar este valor infinito en la energía E_{coul} , la densidad lineal $\lambda_1(z)$ es reducida a su vez a una configuración de 4 cargas puntuales localizadas a lo largo del eje z . Anteriormente se hizo notar que las amplitudes A y D involucradas en la definición de $\lambda_1(z)$ (ec. 4.28) representan una especie de cargas puntuales efectivas. Estas cargas puntuales se colocan en el centro de la función gaussiana correspondiente, es decir, a los puntos $z = \pm z_a$ se le asigna la carga e_a y a los puntos $z = \pm z_d$ la carga e_d .

La Figura 4.15 muestra la configuración del modelo electrostático para el sistema H_3^+ .

Denotemos con R la distancia de separación entre los protones externos del ion molecular H_3^+ . Enseguida se calcula la energía de interacción coulombiana E_{coul} del sistema H_3^+ . Esta energía toma en cuenta únicamente la interacción repulsiva entre protones, la interacción atractiva entre los protones y las cargas puntuales e_a y e_d (asociadas a e_1), la interacción atractiva entre los protones y la densidad de carga electrónica $\sigma_2(z; \rho_0)$ (relacionada con el electrón e_2), y la interacción repulsiva entre los electrones e_1 y e_2 , es decir, entre las cargas puntuales e_a, e_d y la densidad de carga $\sigma_2(z; \rho_0)$. La interacción de la carga puntual e_a con la carga e_d no se considera (el electrón e_1 no interactúa consigo mismo).

A continuación se muestra la expresión en Rydbergs de la energía coulombiana E_{coul} :

$$E_{coul} = 2(E_{p-p} + E_{p-e} + E_{e-e}). \quad (4.30)$$

E_{p-p} denota la interacción coulombiana entre los protones de la molécula H_3^+ :

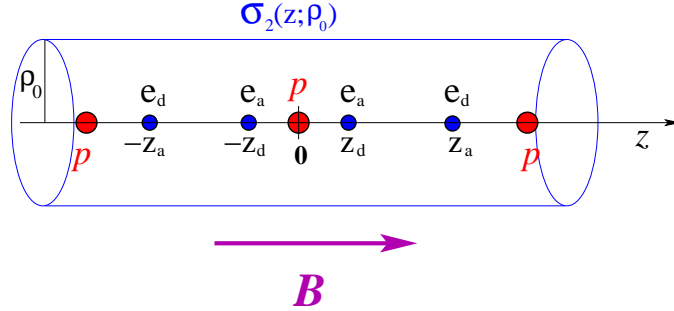


Figura 4.15: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Modelo electrostático, sobre el eje z se localizan los 3 protones del sistema H_3^+ y un conjunto de 4 cargas puntuales (donde $2e_a + 2e_d = -1$; $e_a, e_d < 0$) asociadas al electrón e_1 que se considera esta en un estado base ($m = 0$). La densidad superficial cilíndrica, que simula la excitación $m = 0$, asociada al electrón e_2 se denota por $\sigma_2(z; \rho_0)$, donde ρ_0 corresponde al radio del cilindro.

$$E_{p-p} = \frac{5}{R}. \quad (4.31)$$

La interacción atractiva entre los 2 protones y los electrones e_1 y e_2 viene dada por:

$$E_{p-e} = \frac{2e_a}{|\frac{R}{2} - z_a|} + \frac{2e_a}{|\frac{R}{2} + z_a|} + \frac{2e_d}{|\frac{R}{2} - z_d|} + \frac{2e_d}{|\frac{R}{2} + z_d|} + \frac{2e_a}{|z_a|} + \frac{2e_d}{|z_d|} \\ + \Phi(z = -\frac{R}{2}) + \Phi(z = 0) + \Phi(z = \frac{R}{2}). \quad (4.32)$$

donde $\Phi(z; \rho_0)$ es el potencial electrostático producido por la densidad superficial de carga $\sigma_2(z; \rho_0)$ asociada al electrón 2:

$$\Phi(z; \rho_0) = \int \frac{\sigma_2(z'; \rho_0)}{\sqrt{\rho_0^2 + (z - z')^2}} dz' d\rho' d\phi'. \quad (4.33)$$

La interacción coulombiana E_{e-e} (correlación) entre el electrón 1 y el electrón 2 se calcula con la siguiente expresión:

$$E_{e-e} = e_a \Phi(z = -z_a) + e_a \Phi(z = z_a) + e_d \Phi(z = -z_d) + e_d \Phi(z = z_d). \quad (4.34)$$

4.2.3. Resultados

En esta sección se presentan las interpolaciones de los parámetros A , z_a , σ_a , D , z_d , σ_d que definen la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ (ec. 4.29), como función del campo magnético B . Se insiste en que los parámetros $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ poseen el significado físico de cargas puntuales efectivas (ver Figura 4.15).

Se propone la siguiente función para realizar la interpolación de la carga puntual $A = |e_a|$ del modelo electrostático del sistema H_3^{2+} (ver Figura 4.15):

$$A(B) = \frac{a_A + b_A B}{c_A + d_A B}. \quad (4.35)$$

donde a_A , b_A , c_A y d_A son parámetros.

La Tabla 4.10 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_A , b_A , c_A y d_A .

a_A	b_A	c_A	d_A
1.88093	0.000179626	5.66932	0.000728018

Tabla 4.10: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros a_A , b_A , c_A y d_A que ajustan la carga puntual $A = |e_a|$ (fija en $z = \pm z_a$) del modelo electrostático del sistema H_3^+ (Fig. 4.15). Para $B \rightarrow \infty$ se tiene que $A(B) \rightarrow \frac{b_A}{d_A} = 0.2467$.

La Figura 4.16 exhibe el comportamiento de la carga puntual $|e_a(B)|$ del modelo electrostático del sistema H_3^+ .

La condición $2e_a + 2e_d = -1$ junto con la relación $D = |e_d|$ fijan inmediatamente la función $D(B)$, la cual se muestra a continuación:

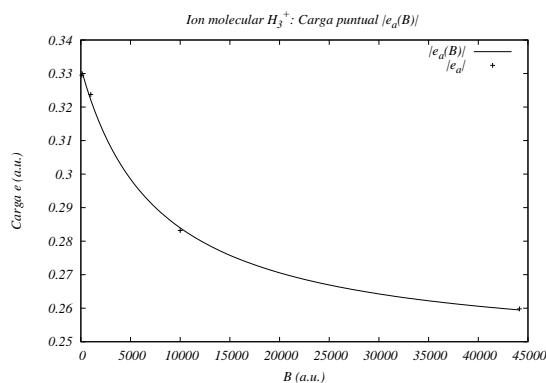


Figura 4.16: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Evolución de la carga puntual $A = |e_a|$ (fija en $z = \pm z_a$) del modelo electrostático del sistema H_3^+ (Fig. 4.15). La carga puntual $|e_a|(B)$ disminuye suavemente conforme aumenta el campo magnético B . La carga $A = |e_a|$ está expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

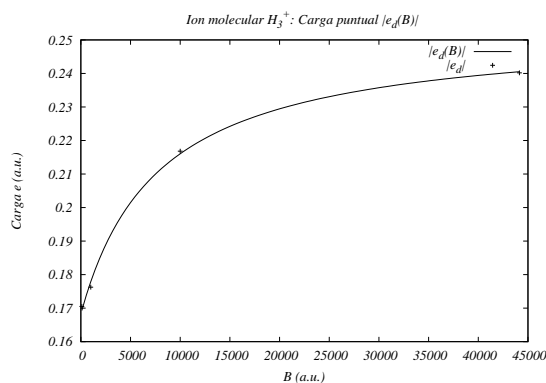


Figura 4.17: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la carga puntual $D = |e_d|$ (fija en $z = z_d$ y $z = -z_d$) del modelo electrostático del sistema H_3^+ (Fig. 4.15). La carga puntual $|e_d|$ crece conforme aumenta el campo magnético B . La carga $D = |e_d|$ está expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

En la Figura 4.18 se muestra en paralelo el comportamiento de las cargas puntuales $|e_a|$ y $|e_d|$ como función del campo magnético B .

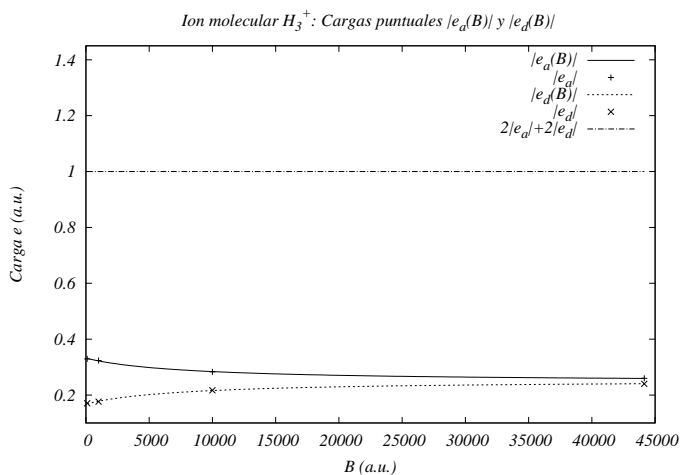


Figura 4.18: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Cargas puntuales $|e_a|$ y $|e_d|$ del modelo electrostático del sistema H_3^+ (Fig. 4.15). La carga electrónica está expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

La interpolación de la varianza σ_a (ec. 4.25) se lleva a cabo con la siguiente función:

$$\sigma_a(B) = \frac{a_{\sigma_a}}{1 + b_{\sigma_a} \log(1 + c_{\sigma_a}^2 B^2 + d_{\sigma_a}^4 B^4)}. \quad (4.36)$$

donde a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a} son parámetros.

La Tabla 4.11 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a}

a_{σ_a}	b_{σ_a}	c_{σ_a}	d_{σ_a}
1.55132	1.1988	0.0558673	0.0104512

Tabla 4.11: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a} que ajustan la varianza σ_a definida por la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ (ec. 4.29) del modelo electrostático del sistema H_3^+ .

La Figura 4.19 presenta el comportamiento de la varianza σ_a como función del campo magnético B .

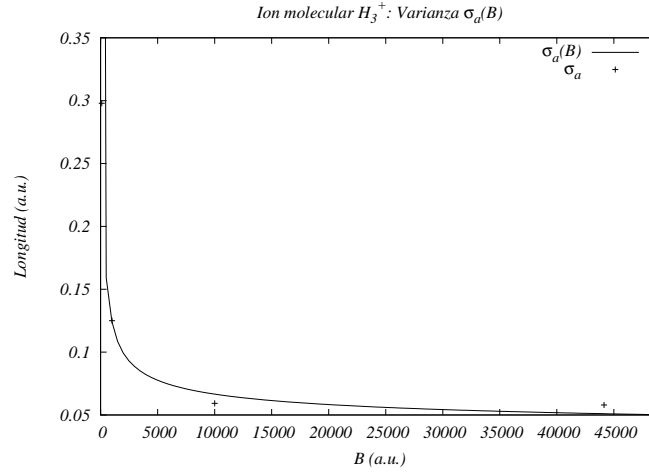


Figura 4.19: H_3^+ estado $^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la varianza σ_a definida por la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ (ec. 4.29) del modelo electrostático del sistema H_3^+ , conforme aumenta el campo magnético B la varianza σ_a disminuye. La varianza σ_a posee unidades de distancia, para la cual se emplean unidades atómicas.

La interpolación de la varianza σ_d se lleva a cabo utilizando la siguiente función:

$$\sigma_d(B) = \frac{1}{1 + b_{\sigma_d} \log(1 + c_{\sigma_d}^2 B^2)} \left(\frac{1 + d_{\sigma_d} B}{1 + B} \right). \quad (4.37)$$

donde b_{σ_d} , c_{σ_d} y d_{σ_d} son parámetros.

La Tabla 4.12 muestra los valores obtenidos de los parámetros b_{σ_d} , c_{σ_d} y d_{σ_d} . La Figura 4.20 presenta el comportamiento de la varianza σ_d como función del campo magnético B .

Con la analogía (de carácter funcional) $z_a, z_d \sim \langle |z| \rangle$ y siguiendo ideas anteriores [14], la función empleada en la interpolación de z_a es la siguiente:

$$z_a(B) = \frac{a_a}{1 + b_a \log(1 + c_a^2 B^2 + d_a^4 B^4)}. \quad (4.38)$$

donde a_a , b_a , c_a y d_a son parámetros.

b_{σ_d}	c_{σ_d}	d_{σ_d}
0.954156	0.0199949	1.76429

Tabla 4.12: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros b_{σ_d} , c_{σ_d} y d_{σ_d} que ajustan la varianza σ_d definida por la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ (ec. 4.29) del modelo electrostático del sistema H_3^+ .

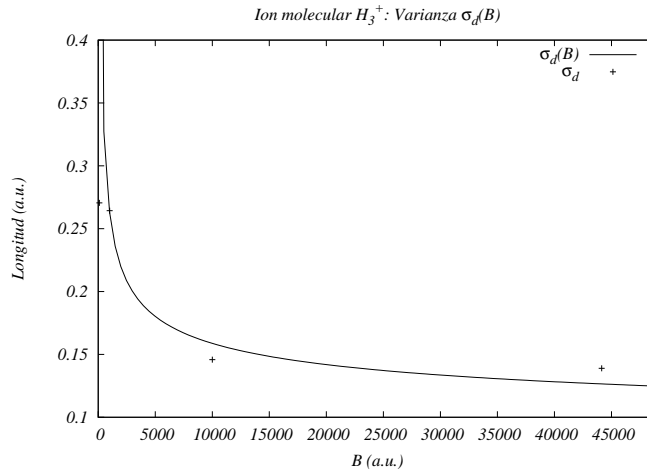


Figura 4.20: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Varianza $\sigma_d(B)$ definida por la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ (ec. 4.29) del modelo electrostático del sistema H_3^+ . La varianza σ_d posee unidades de distancia, para la cual se emplean unidades atómicas.

La elección de esta función así como de las demás funciones $\sigma_a(B)$, z_d y $\sigma_d(B)$, se basa en ideas anteriores de [14], con las cuales se busca reproducir un comportamiento asintótico adecuado de $\langle |z| \rangle$ para campos magnéticos grandes. Para campos magnéticos grandes, el término que domina en la fórmula (4.39) se comporta como $\sim (\log B)^{-1}$, como uno esperaría de acuerdo a argumentos cualitativos [14].

La Tabla 4.13 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_a , b_a , c_a y d_a .

a_a	b_a	c_a	d_a
1.39441	1.38206	0.077667	0.00942085

Tabla 4.13: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros a_a , b_a , c_a y d_a que ajustan el centro z_a , las 2 cargas puntuales e_a se localizan en $z = \pm z_a$ respectivamente.

La Figura 4.21 presenta el comportamiento de la posición del centro z_a como función del campo magnético B .

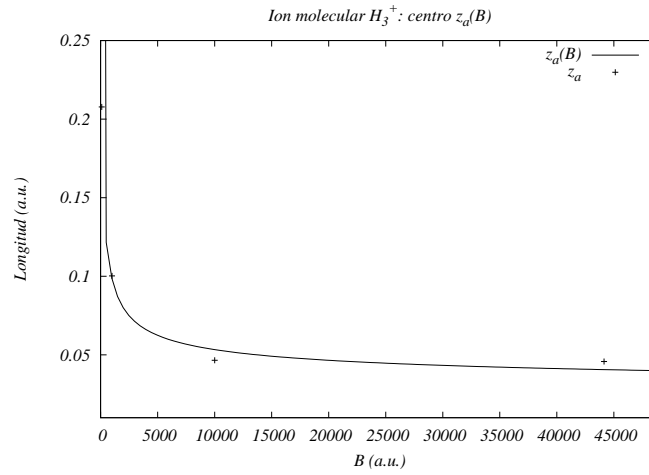


Figura 4.21: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la posición del centro z_a (Fig. 4.15), las 2 cargas puntuales e_a se localizan en $z = \pm z_a$ respectivamente.

De manera similar la función empleada en la interpolación de z_d es la siguiente:

$$z_d(B) = \frac{a_d}{1 + b_d \log(1 + c_d^2 B^2 + d_d^4 B^4)}. \quad (4.39)$$

donde a_d , b_d , c_d y d_d son parámetros.

La Tabla 4.14 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_d , b_d , c_d y d_d .

a_d	b_d	c_d	d_d
0.198455	0.209694	8.83244e-05	0.00405232

Tabla 4.14: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros a_d , b_d , c_d y d_d que ajustan la posición del centro z_d (Fig. 4.15), las 2 cargas puntuales e_d se localizan en $z = \pm z_d$ respectivamente.

La Figura 4.22 presenta el comportamiento de la posición del centro z_d como función del campo magnético B .

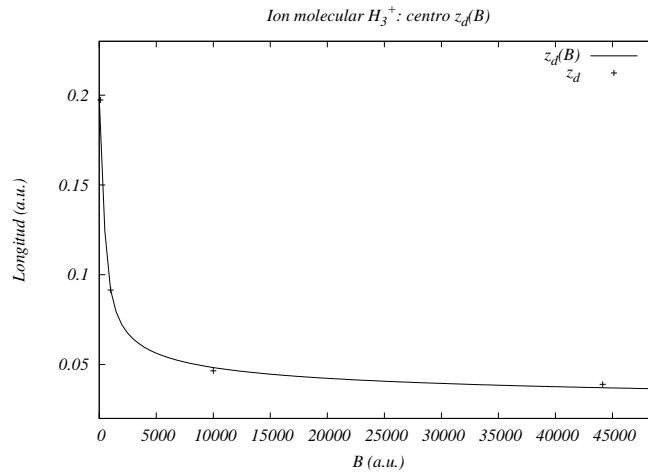


Figura 4.22: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la posición del centro z_d , las 2 cargas puntuales e_d se localizan en $z = \pm z_d$ respectivamente.

En la Figura 4.23 se muestra el comportamiento conjunto de los centros z_a y z_d .

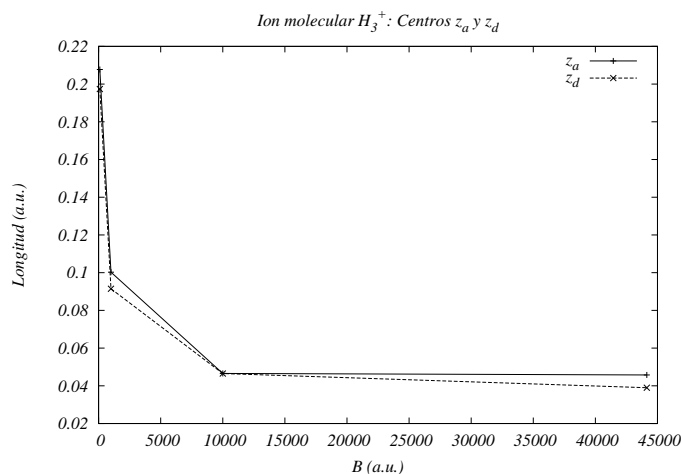


Figura 4.23: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Evolución de la posición de los centros z_a y z_d como función del campo magnético B , para cualquier valor del campo magnético considerado se tiene que $z_a > z_d$, las cargas puntuales e_a y e_d del modelo electrostático del sistema H_3^+ (Fig. 4.15) se localizan dentro de la región limitada por los protones externos de la molécula H_3^+ .

Como se mencionó anteriormente, el modelo electrostático que se propone para el estudio del estado base ${}^3\Pi_u$ del sistema H_3^+ es un modelo principalmente fenomenológico que no pretende reproducir con toda precisión el valor numérico de las magnitudes físicas relevantes, en particular la energía de doble ionización variacional E_I , el valor esperado $\langle \rho \rangle$ y la distancia de equilibrio R_{eq} del sistema H_3^+ . El objetivo es simular, en forma cualitativa en mayor grado y con un modelo clásico, la descripción puramente cuántica ofrecida por el método variacional. Si consideramos $\rho_0 = \langle \rho \rangle$ y $R = R_{eq}$, la energía E_{coul} (ec. 4.35) del modelo electrostático presenta desviaciones significativas respecto de $-E_I$. Por tal motivo no consideramos $\rho_0 = \langle \rho \rangle$ y $R = R_{eq}$, sino valores diferentes en su respectivo caso. De esta manera el modelo electrostático propuesto, proporciona una expresión (ec. 4.35) para E_{coul} e intervalos $[\rho_{0min}, \rho_{0max}]$ y $[R_{min}, R_{max}]$ para ρ_0 y R respectivamente, en los cuales las desviaciones de ρ_0 , R y E_{coul} comparadas con los valores $\langle \rho \rangle$, R_{eq} y $-E_I$ (obtenidos con el método variacional) respectivamente, son menores al 15% en unidades adimensionales donde $\langle \rho \rangle$, R_{eq} y E_I son igual a 1, para los campos magnéticos considerados. En el caso de sistemas multiprotónicos de 2 electrones, además de la inherente complejidad que aparece al considerar

la interacción entre los 2 electrones, la energía E_{coul} (ec. 4.35) no puede ser expresada en términos de funciones elementales, por lo tanto la condición $E_{coul} = -E_I$ no permite, a diferencia de los sistemas de un electrón, eliminar uno de los parámetros de los que depende la energía E_{coul} .

En el rango de campos magnéticos $100 \leq B \leq 44140$ a.u., las características y resultados del modelo electrostático (Fig. 4.15) que se propone para el estudio de la molécula H_3^+ en campos magnéticos fuertes son las siguientes:

- El sistema H_3^+ en presencia de campos magnéticos intensos puede ser descrito mediante: (1) una colección de 4 cargas puntuales (Fig. 4.15) que se localizan a lo largo del eje z (dirección del campo magnético) asociada al electrón 1, simulando $m = 0$, y (2) una densidad superficial cilíndrica $\sigma_2(z; \rho_0)$ asociada al electrón 2, simulando la excitación $|m| = 1$. El eje del cilindro sobre el cual se localiza la densidad superficial de carga electrónica asociada al electrón 2 coincide con el eje z , y el radio del cilindro lo denotamos con ρ_0 , para el cual el modelo electrostático asume que $\rho_0 \sim \langle \rho \rangle$. Ambas densidades deben estar normalizadas a la carga del electrón que en unidades atómicas es igual a -1. El modelo que se propone es un modelo principalmente fenomenológico que no pretende reproducir con toda precisión el valor numérico de las magnitudes físicas relevantes como lo son la energía de doble ionización E_I , el valor esperado $\langle \rho \rangle$ y la distancia de equilibrio R_{eq} del sistema H_2 . El objetivo es modelar, en forma cualitativa en mayor grado y con un modelo clásico, la descripción puramente cuántica ofrecida por el método variacional.
- La carga e_a localizada en $z = \pm z_a$ constituye aproximadamente el 30 % de la carga electrónica asociada al electrón 1 y disminuye conforme crece el campo magnético B , mientras la carga puntual e_d localizada en $z = \pm z_d$ ($z_a > z_d$) aumenta.
- El modelo electrostático que se ha propuesto predice una energía de amarre E_{coul} (ec. 4.35) mayor que la correspondiente energía variacional $-E_I$. Si los valores de R y ρ_0 son mayores que R_{eq} y $\langle \rho \rangle$ respectivamente, es decir, cuando el "tamaño" del sistema es mayor comparado con los resultados variacionales de R_{eq} y $\langle \rho \rangle$, entonces la energía E_{coul} aumenta haciendo que su valor sea mas parecido a la energía variacional $-E_I$.

La siguiente tabla muestra los intervalos $[\rho_{0min}, \rho_{0max}]$ y $[R_{min}, R_{max}]$ para ρ_0 y R respectivamente, en los cuales las desviaciones de ρ_0, R

y E_{coul} (ec. 4.35) respecto de los valores precisos $\langle \rho \rangle$, R_{eq} y $-E_I$ - obtenidos con el método variacional- son menores al 15% para los campos magnéticos considerados, en unidades adimensionales donde $\langle \rho \rangle$, R_{eq} y E_I son igual a 1.

La Tabla 4.15 muestra los intervalos $[\rho_{0min}, \rho_{0max}]$ y $[R_{min}, R_{max}]$ para ρ_0 y R respectivamente, en los cuales las desviaciones de ρ_0 , R y E_{coul} respecto de los valores precisos $\langle \rho \rangle$, R_{eq} y $-E_I$ -obtenidos con el método variacional- son menores al 15% (en unidades adimensionales donde $\langle \rho \rangle$, R_{eq} y E_I son igual a 1) en todo el rango de campos magnéticos $100 \leq B \leq 44140$ a.u.

B (a.u.)	ΔR (a.u.)	$\Delta \rho_0$ (a.u.)	$\Delta E_{coul}(Ry)$
100	$[1.1R_{eq}, 1.15R_{eq}]$	$[1.1\langle \rho \rangle, 1.15\langle \rho \rangle]$	$[-1.115E_I, -1.075E_I]$
1000	$[1.1R_{eq}, 1.15R_{eq}]$	$[1.1\langle \rho \rangle, 1.15\langle \rho \rangle]$	$[-1.083E_I, -1.044E_I]$
10000	$[1.1R_{eq}, 1.15R_{eq}]$	$[1.1\langle \rho \rangle, 1.15\langle \rho \rangle]$	$[-1.085E_I, -1.048E_I]$
44140	$[1.1R_{eq}, 1.15R_{eq}]$	$[1.1\langle \rho \rangle, 1.15\langle \rho \rangle]$	$[-1.071E_I, -1.034E_I]$

Tabla 4.15: H_3^+ estado ${}^3\Pi_u$: Intervalos $[\rho_{0min}, \rho_{0max}]$ y $[R_{min}, R_{max}]$ para ρ_0 y R respectivamente. La energía E_{coul} (ec. 4.35) predicha por el modelo electrostático (Fig. 4.15), con valores de ρ_0 y R dentro de los intervalos $[\rho_{0min}, \rho_{0max}]$ y $[R_{min}, R_{max}]$ respectivamente, presenta una desviación menor al 15% comparada con la energía $-E_I$.

4.3. El ion molecular H_4^{2+}

4.3.1. Introducción

Es un hecho conocido que en ausencia de campo magnético el sistema molecular exótico H_4^{2+} no existe. Sin embargo, para campos magnéticos $B \gtrsim 2000$ a.u. en la denominada configuración paralela (ver Figura 4.24), el sistema se vuelve ligado con el estado ${}^3\Pi_u$ como estado base [12]. La energía total del ion H_4^{2+} es sistemáticamente mas baja que la energía total del sistema H_3^+ , por lo tanto el ion molecular H_4^{2+} es estable. Para campos magnéticos $1 \lesssim B \lesssim 2000$ a.u. el estado repulsivo ${}^3\Sigma_u$ corresponde al estado base del sistema.

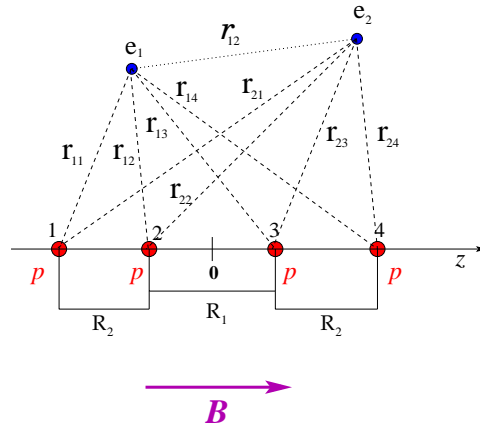


Figura 4.24: El sistema molecular exótico H_4^{2+} en configuración paralela en un campo magnético uniforme y constante $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. A lo largo del eje z , puntos $z = \pm \frac{R_1}{2}$ y $z = \pm \frac{(R_1+2R_2)}{2}$, se localizan los 4 protones del sistema H_4^{2+} indicados con una p , el símbolo e_i ($i = 1, 2$) denota al i -ésimo electrón, r_{ij} ($j = 1, 2, 3, 4$) corresponde a la distancia entre el i -ésimo electrón y el j -ésimo protón, r_{12} indica la separación entre el electrón e_1 y el electrón e_2 . Se denomina distancia de equilibrio R_{eq} del sistema a la separación entre los protones mas externos (protones 1 y 4).

El Hamiltoniano que describe al sistema H_4^{2+} cuando el campo magnético es orientado a lo largo del eje z , $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, puede ser escrito como ⁷

⁷En el Hamiltoniano se incluye un factor multiplicativo de 2 con el fin de obtener las

$$\mathcal{H} = \sum_{\ell=1}^2 \left(-\nabla_{\ell}^2 + \frac{B^2}{4} \rho_{\ell}^2 \right) - 2 \sum_{\substack{\ell=1,2 \\ i=1,\dots,4}} \frac{1}{r_{\ell i}} + \frac{2}{r_{12}} + \sum_{\substack{i \neq j \\ i,j=1,\dots,4}} \frac{1}{R_{ij}} + B(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z), \quad (4.40)$$

donde R_{ij} es la distancia entre el i -ésimo y j -ésimo proton, $\hat{L}_z = \hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_2}$ y $\hat{S}_z = \hat{S}_{z_1} + \hat{S}_{z_2}$ son las componentes z de los operadores de momento angular y de espín total respectivamente, y $\rho_{\ell} = \sqrt{x_{\ell}^2 + y_{\ell}^2}$.

En los cálculos variacionales [12] se utilizó la siguiente función de prueba:

$$\Psi_{(trial)} = (1 - P_{12})(1 + P_{14} + P_{23})(1 + P_{12} + P_{23} + P_{34})\rho_1^{|m|} e^{im\phi_1} \\ A \left(e^{-\sum_{i=1,2,3,4} \alpha_{\ell i} r_{\ell i}} \right) e^{\gamma r_{12} - B\beta_1 \frac{\rho_1^2}{4} - B\beta_2 \frac{\rho_2^2}{4}} \quad (4.41)$$

donde $\alpha_{\ell i}$, γ , β_1 y β_2 son parámetros variacionales, P_{12} es el operador que intercambia los 2 electrones e_1 y e_2 , y P_{ij} , ($i, j = 1, 2, 3, 4$) son los operadores que intercambian los 2 protones i y j .

La Tabla 4.16 presenta como función del campo magnético B , los resultados [12] obtenidos del estado ${}^3\Pi_u$ para las distancias R_1 y R_2 entre protones (ver Figura 4.24), la energía de doble ionización E_I y el valor esperado $\langle \rho \rangle$ ⁸.

energías en Rydbergs.

⁸Empleando la amplitud de probabilidad $\Psi_{(trial)}$, se calcula el valor esperado $\langle \rho \rangle$ de ρ_1 ó ρ_2 , este valor es el mismo debido a que la función $\Psi_{(trial)}$ es antisimétrica ante el intercambio de los 2 electrones, dado por:

$$\langle \rho \rangle = \frac{\int \rho_1 |\Psi_{trial}|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{\int |\Psi_{trial}|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}.$$

en donde \mathbf{r}_i es el vector de posición del electrón i ($i = 1, 2$) y ρ_1 denota la distancia del electrón e_1 al eje z que coincide con la dirección del campo magnético B .

B (a.u.)	R_1 (a.u.)	R_2 (a.u.)	E_I (Ry)	$\langle\rho\rangle$ (a.u.)
100	0.393691404	0.503361815	17.7499315	0.1553179
1000	0.173704519	0.211688564	44.0650255	0.0493646
10000	0.086035664	0.102647164	100.170139	0.0156515
44140	0.074705115	0.092107514	123.632409	0.0114278

Tabla 4.16: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Resultados variacionales para las distancias R_1 y R_2 entre protones, y la energía de doble ionización E_I como función del campo magnético B , el valor esperado $\langle\rho\rangle$ (a.u.) se calculó con la correspondiente función $\Psi_{(trial)}$.

4.3.2. Modelo electrostático de cargas puntuales y un cilindro cargado

En esta sección se presenta un modelo electrostático para el estado ${}^3\Pi_u$ de la molécula H_4^{2+} en campos magnéticos intensos en el rango de $100 \lesssim B \lesssim 44140$ a.u., el estado ${}^3\Pi_u$ corresponde al estado base del sistema H_4^{2+} para campos magnéticos $B \gtrsim 2000$ a.u. Para esto se considera la aproximación (de orden cero) de Born-Oppenheimer y la configuración lineal y simétrica, paralela al campo magnético B (ver Figura 4.24). En este modelo a partir de la correspondiente función de prueba Ψ_{trial} (ec. 4.41) se define una densidad de carga electrónica efectiva $\lambda(z)$ a lo largo del eje z . En el estado ${}^3\Pi_u$, un estado con $|m| = 1$, dada la forma de la función Ψ_{trial} (ec. 4.41) es lícito considerar que uno de los electrones esta en su estado base ($m = 0$) mientras que el otro se encuentra en un estado excitado⁹ ($|m| = 1$). El modelo electrostático expresa esta densidad electrónica efectiva $\lambda(z)$ como una superposición de 2 densidades de carga electrónica: (1) una densidad lineal a lo largo del eje z asociada al electrón 1, simulando el estado base ($m = 0$) del electrón y (2) una densidad superficial cilíndrica asociada al electrón 2, simulando la excitación $|m| = 1$. El eje del cilindro sobre el cual se localiza la densidad superficial de carga electrónica asociada al electrón 2 coincide con el eje z , y el radio del cilindro lo denotamos con ρ_0 , para el cual el modelo electrostático asume que $\rho_0 \sim \langle\rho\rangle$. Ambas densidades deben estar norma-

⁹ m denota la proyección del momento angular total a lo largo de la dirección del campo magnético B

lizadas a la carga del electrón que en unidades atómicas es igual a -1. El modelo que se propone es un modelo principalmente fenomenológico y no pretende reproducir con toda precisión el valor numérico de las magnitudes físicas relevantes como lo son la energía de doble ionización E_I , el valor esperado $\langle \rho \rangle$ y las distancias R_1, R_2 entre protones del sistema H_4^{2+} . El objetivo es simular, en forma cualitativa en mayor grado y con un modelo clásico, la descripción puramente cuántica ofrecida por el método variacional. Se asume que un estudio electrostático podría aportar información acerca de la posible existencia de sistemas moleculares exóticos de 2 electrones tal y como sucede para el caso de sistemas multiprotónicos de un electrón [9].

Cálculos electrostáticos

A partir de las funciones de prueba variacionales (ec. 4.41) Ψ_{trial} propuestas para el estudio del estado $^3\Pi_u$ de la molécula H_4^{2+} en campos magnéticos fuertes [12], se calcula el perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad de probabilidad electrónica a lo largo del eje z , el cual definimos como

$$\Psi^2(z) = \frac{\int \Psi_{trial}^* \Psi_{trial} \rho_1 \rho_2 dz_2 d\rho_2 d\varphi}{\int \Psi_{trial}^* \Psi_{trial} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}; z = z_1(z_2). \quad (4.42)$$

en donde \mathbf{r}_i y ρ_i son el vector de posición y coordenada ρ respectivamente del electrón i ($i = 1, 2$); φ es el angulo entre \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 .

La elección de la función Ψ_{trial} esta basada en argumentos físicos relevantes del sistema molecular en estudio ([13]). El perfil de la densidad electrónica $\Psi^2(z)$ es obtenido numéricamente. La Figura 4.25 muestra el perfil $\Psi^2(z)$ para diferentes valores del campo magnético B . En general, el perfil $\Psi^2(z)$ presenta un máximo en el punto medio entre los protones mas externos de la molécula H_4^{2+} (Fig. 4.24), y alrededor de estos últimos un punto de inflexión. El perfil $\Psi^2(z)$ es una función par y decrece rápidamente conforme $|z| \rightarrow \infty$, para fines prácticos $\Psi^2(z) = 0$ a partir de $|z| > 10R_{eq}$. En comparación con el sistema H_2 , el perfil $\Psi^2(z)$ de la molécula H_4^{2+} posee mas estructura.

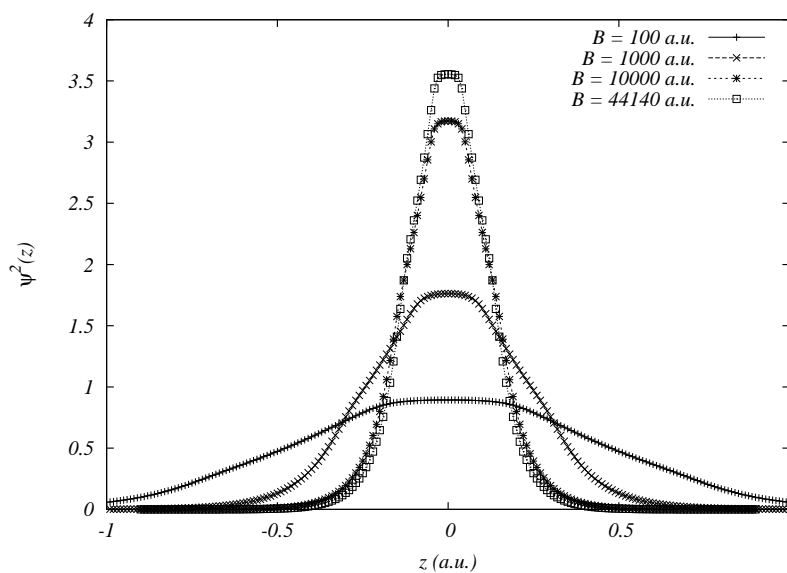


Figura 4.25: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad electrónica Ψ_{trial}^2 para diferentes valores del campo magnético B (a.u.). El máximo del perfil $\Psi^2(z)$ se localiza en $z = 0$ que coincide con el punto medio entre los protones mas externos de la molécula H_4^{2+} , el máximo de $\Psi^2(z)$ se vuelve más angosto conforme aumenta el campo magnético; la nube electrónica efectiva tiende a concentrarse alrededor del centro de simetría del sistema ($z = 0$). A diferencia de los perfiles $\Psi^2(z)$ del sistema H_2 , en este caso se presenta una estructura en forma de hombros, los cuales aparecen alrededor de la posición de los protones mas externos del ion molecular H_4^{2+} .

Con el propósito de obtener una aproximación analítica para la densidad $\Psi^2(z)$ con la cual trabajar mas adelante, se realiza una interpolación del perfil $\Psi^2(z)$ utilizando una suma de 4 funciones gaussianas (normalizadas a su amplitud) de la forma:

$$F(z) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma_a^2}} \left(e^{-\frac{(z-z_a)^2}{2\sigma_a^2}} + e^{-\frac{(z+z_a)^2}{2\sigma_a^2}} \right) + \frac{D}{\sqrt{2\pi\sigma_d^2}} \left(e^{-\frac{(z-z_d)^2}{2\sigma_d^2}} + e^{-\frac{(z+z_d)^2}{2\sigma_d^2}} \right). \quad (4.43)$$

Con 6 parámetros de interpolación A , z_a , σ_a , D , z_d y σ_d que dependen del campo magnético B y que se comportan suavemente con B . Debido a la condición de normalización, se tienen no 6 sino 5 parámetros de interpolación libres.

La Figura 4.26 muestra el perfil de la densidad $\Psi^2(z)$ y la correspondiente función de interpolación $F(z)$ (ec. 4.43) para un campo magnético de 1000 a.u.

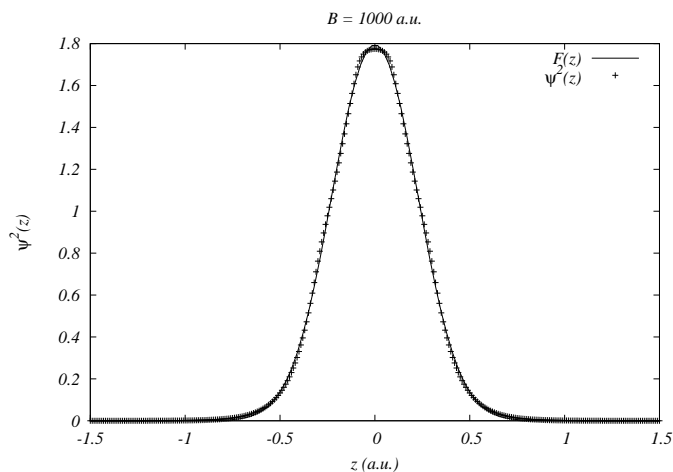


Figura 4.26: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Perfil $\Psi^2(z)$ de la densidad electrónica Ψ_{trial}^2 con la correspondiente función de interpolación $F(z)$ (ec. 4.43) para un campo magnético B de 1000 a.u.

La Tabla 4.17 muestra los valores obtenidos de los parámetros A , z_a , σ_a , D , z_d y σ_d como función del campo magnético B .

B (a.u.)	A	z_a	σ_a	D	z_d	σ_d
100	0.470132	0.098422	0.412104	0.029867	0.448526	0.30471
1000	0.462995	0.043426	0.212223	0.037004	0.192696	0.16069
10000	0.362742	0.021508	0.109725	0.137257	0.094341	0.12014
44140	0.111161	0.018676	0.058242	0.388838	0.083406	0.08205

Tabla 4.17: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros de interpolación A , z_a , σ_a , D , z_d y σ_d como función del campo magnético B . El cambio de los parámetros como función del campo magnético B es suave.

En el modelo electrostático que se presenta, la densidad de probabilidad $\Psi^2(z)$ es multiplicada por la carga electrónica del sistema H_4^{2+} ($2e = -2$, en unidades atómicas) para obtener una densidad lineal de carga electrónica efectiva:

$$\lambda(z) = 2e * \Psi^2(z) = -2F(z). \quad (4.44)$$

A su vez, $\lambda(z)$ se compone de una densidad electrónica lineal $\lambda_1(z) = \frac{\lambda(z)}{2}$ asociada con el electrón e_1 que se considera esta en estado base ($m = 0$, m denota la proyección del momento angular total a lo largo de la dirección del campo magnético B) y una densidad electrónica superficial $\sigma_2(z; \rho_0) = \frac{1}{2\pi\rho} \frac{\lambda(z)}{2} \delta(\rho - \rho_0)$ (simulando la excitación $|m| = 1$) asociada con el electrón e_2 . El eje del cilindro sobre el cual se localiza la densidad superficial de carga electrónica $\sigma_2(z; \rho_0)$ coincide con el eje z , y el radio del cilindro lo denotamos con ρ_0 , para el cual el modelo electrostático asume que $\rho_0 \sim \langle \rho \rangle$. Ambas densidades deben estar normalizadas a la carga del electrón que en unidades atómicas es igual a -1.

$$e_1 = \int \lambda_1(z) dz = -1 \quad (4.45)$$

$$e_2 = \int \sigma_2(z; \rho_0) dV = -1 \quad (4.46)$$

La expresión de $\lambda_1(z)$ y $\sigma_2(z; \rho_0)$ en términos de $F(z)$ esta dada por:

$$\lambda_1(z) = -F(z) \quad ; \quad \sigma_2(z; \rho_0) = \frac{-F(z)}{2\pi\rho} \delta(\rho - \rho_0) \quad (4.47)$$

De las ecuaciones (4.43)-(4.45) se concluye que los parámetros A y D representan físicamente fragmentos $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ de carga electrónica efectiva.

$$e_1 = \int \lambda_1(z) dz = 2e_a + 2e_d = -1 \quad ; \quad e_a, e_d < 0. \quad (4.48)$$

La energía de interacción coulombiana E_{coul} entre la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ y los 4 protones (2 protones localizados en $z = \pm \frac{R_1}{2}$ y los dos restantes en $z = \pm \frac{(R_1+2R_2)}{2}$) de la molécula H_4^{2+} , diverge para cualquier valor del campo magnético B debido a la singularidad de Coulomb. Para evitar este valor infinito en la energía E_{coul} , la densidad lineal $\lambda_1(z)$ es reducida a su vez a una configuración de 4 cargas puntuales localizadas a lo largo del eje z , anteriormente se hizo notar que las amplitudes A y D involucradas en la definición de $\lambda_1(z)$ (ec. 4.47) representan una especie de cargas puntuales efectivas. Estas cargas puntuales se colocan en el centro de la función gaussiana correspondiente, es decir, a los puntos $z = \pm z_a$ se le asigna la carga e_a y a los puntos $z = \pm z_d$ la carga e_d .

La Figura 4.27 muestra la configuración del modelo electrostático para el sistema H_4^{2+} .

Denotemos con R la distancia de separación entre los protones externos del ion molecular H_4^{2+} . Enseguida se calcula la energía de interacción coulombiana E_{coul} del sistema H_4^{2+} . Esta energía toma en cuenta únicamente la interacción repulsiva entre protones, la interacción atractiva entre los protones y las cargas puntuales e_a y e_d (asociadas a e_1), la interacción atractiva entre los protones y la densidad de carga electrónica $\sigma_2(z; \rho_0)$ (relacionada con el electrón e_2), y la interacción repulsiva entre los electrones e_1 y e_2 , es decir, entre las cargas puntuales e_a, e_d y la densidad de carga $\sigma_2(z; \rho_0)$. La interacción de la carga puntual e_a con la carga e_d no se considera (el electrón e_1 no interactúa consigo mismo).

A continuación se muestra la expresión en Rydbergs de la energía coulombiana E_{coul} :

$$E_{coul} = 2(E_{p-p} + E_{p-e} + E_{e-e}). \quad (4.49)$$

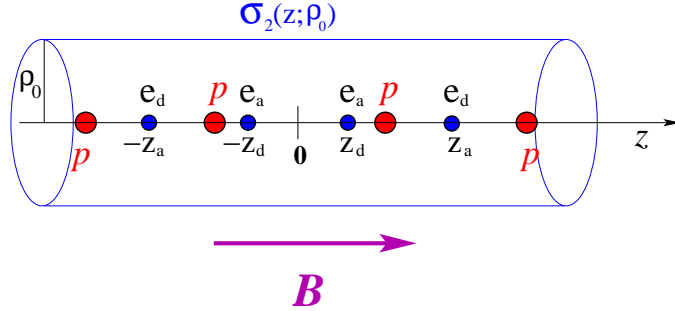


Figura 4.27: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Modelo electrostático, sobre el eje z se localizan los 4 protones del sistema H_4^{2+} y un conjunto de 4 cargas puntuales (donde $2e_a + 2e_d = -1$; $e_a, e_d < 0$) asociadas al electrón e_1 que se considera esta en un estado base ($m = 0$). La densidad superficial cilíndrica, que simula la excitación $m = 0$, asociada al electrón e_2 se denota por $\sigma_2(z; \rho_0)$, donde ρ_0 corresponde al radio del cilindro.

E_{p-p} denota la interacción coulombiana entre los protones de la molécula H_4^{2+} :

$$E_{p-p} = \frac{1}{R_1} + \frac{2}{R_2} + \frac{2}{R_1 + R_2} + \frac{2}{R_1 + 2R_2}. \quad (4.50)$$

La interacción atractiva entre los 2 protones y los electrones e_1 y e_2 viene dada por:

$$\begin{aligned} E_{p-e} = & \frac{2e_d}{|\frac{R_1}{2} + R_2 - z_d|} + \frac{2e_d}{|\frac{R_1}{2} + R_2 + z_d|} + \frac{2e_d}{|\frac{R_1}{2} - z_d|} + \frac{2e_d}{|\frac{R_1}{2} + z_d|} \\ & + \frac{2e_a}{|\frac{R_1}{2} + R_2 - z_a|} + \frac{2e_a}{|\frac{R_1}{2} + R_2 + z_a|} + \frac{2e_a}{|\frac{R_1}{2} - z_a|} + \frac{2e_a}{|\frac{R_1}{2} + z_a|} \\ & + \Phi(z = -\frac{R_1}{2}) + \Phi(z = -\frac{(R_1 + 2R_2)}{2}) + \Phi(z = \frac{R_1}{2}) + \Phi(z = \frac{(R_1 + 2R_2)}{2}). \end{aligned} \quad (4.51)$$

donde $\Phi(z; \rho_0)$ es el potencial electrostático producido por la densidad superficial de carga $\sigma_2(z; \rho_0)$ asociada al electrón 2:

$$\Phi(z; \rho_0) = \int \frac{\sigma_2(z'; \rho_0)}{\sqrt{\rho_0^2 + (z - z')^2}} dz' d\rho' d\phi'. \quad (4.52)$$

La interacción coulombiana E_{e-e} (correlación) entre el electrón 1 y el electrón 2 se calcula con la siguiente expresión:

$$E_{e-e} = e_a \Phi(z = -z_a) + e_a \Phi(z = z_a) + e_d \Phi(z = -z_d) + e_d \Phi(z = z_d). \quad (4.53)$$

4.3.3. Resultados

En esta sección se presentan las interpolaciones de los parámetros A , z_a , σ_a , D , z_d , σ_d que definen la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ (ec. 4.47), como función del campo magnético B . Se insiste en que los parámetros $A = |e_a|$ y $D = |e_d|$ poseen el significado físico de cargas puntuales efectivas (ver Figura 4.27).

Se propone la siguiente función para realizar la interpolación de la carga puntual $A = |e_a|$ asociada con el modelo electrostático del sistema H_4^{2+} (ver Figura 4.27):

$$A(B) = \frac{a_A}{1 + b_A \log(1 + c_A^2 B^2)}. \quad (4.54)$$

donde a_A , b_A y c_A son parámetros.

La Tabla 4.18 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_A , b_A y c_A .

a_A	b_A	c_A
0.467303	2.85481	3.2607e-05

Tabla 4.18: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros a_A , b_A y c_A que ajustan la carga puntual $A = |e_a|$ (fija en $z = \pm z_a$) asociada con el modelo electrostático del sistema H_4^{2+} (Fig. 4.27).

La Figura 4.28 muestra el comportamiento de la carga puntual $|e_a(B)|$ del modelo electrostático del sistema H_4^{2+} .

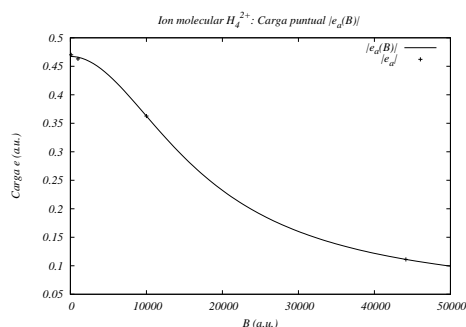


Figura 4.28: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la carga puntual $A = |e_a|$ (fija en $z = \pm z_a$) asociada con el modelo electrostático del sistema H_4^{2+} (Fig. 4.27). La carga puntual $|e_a|(B)$ disminuye suavemente conforme aumenta el campo magnético B . La carga $A = |e_a|$ esta expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

La condición $2e_a + 2e_d = -1$ junto con la relación $D = |e_d|$ fijan inmediatamente la función $D(B)$, la cual se muestra a continuación:

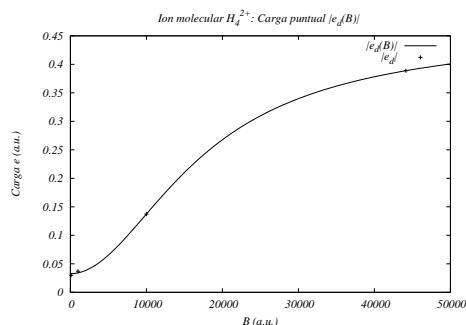


Figura 4.29: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la carga puntual $D = |e_d|$ (fija en $z = z_d$ y $z = -z_d$) asociada con el modelo electrostático del sistema H_4^{2+} . La carga puntual $|e_d|$ crece conforme aumenta el campo magnético B . La carga $D = |e_d|$ esta expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

En la Figura 4.30 se muestra en paralelo el comportamiento de las cargas puntuales $|e_a|$ y $|e_d|$ como función del campo magnético B .

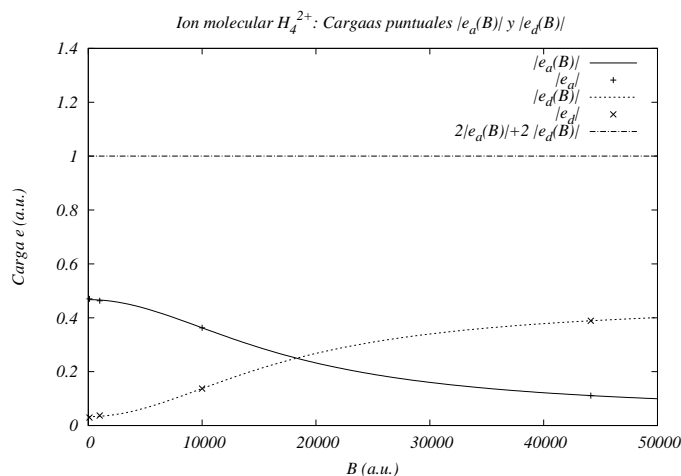


Figura 4.30: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Cargas puntuales $|e_a|$ y $|e_d|$ asociadas con el modelo electrostático del sistema H_4^{2+} (Fig. 4.27). La carga electrónica está expresada en unidades atómicas en donde la carga del electrón es -1.

La interpolación de la varianza σ_a se lleva a cabo con la siguiente función:

$$\sigma_a(B) = \frac{a_{\sigma_a}}{1 + b_{\sigma_a} \log(1 + c_{\sigma_a}^2 B^2 + d_{\sigma_a}^4 B^4)}. \quad (4.55)$$

donde a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a} son parámetros.

La Tabla 4.19 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a}

a_{σ_a}	b_{σ_a}	c_{σ_a}	d_{σ_a}
5.65161	2.76837	5.01591e-06	0.0103044

Tabla 4.19: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros a_{σ_a} , b_{σ_a} , c_{σ_a} y d_{σ_a} que ajustan la varianza σ_a definida por la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ (ec. 4.47) del modelo electrostático del sistema H_4^{2+} .

La Figura 4.31 presenta el comportamiento de la varianza σ_a como función del campo magnético B .

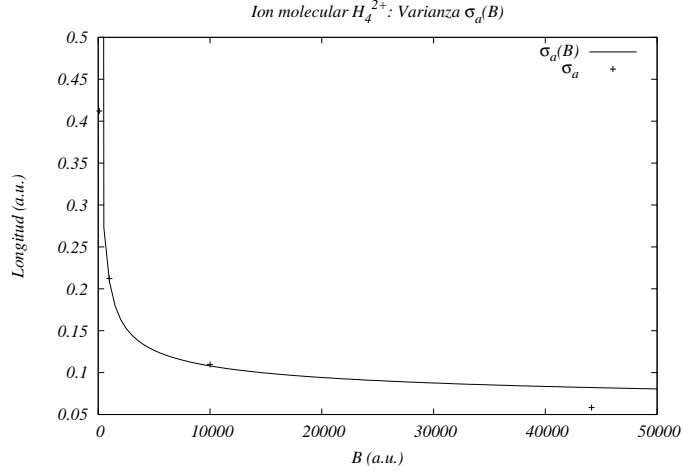


Figura 4.31: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la varianza σ_a definida por la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ (ec. 4.47) del modelo electrostático del sistema H_4^{2+} , conforme aumenta el campo magnético B la varianza σ_a disminuye. La varianza σ_a posee unidades de distancia, para la cual se emplean unidades atómicas.

La interpolación de la varianza σ_d se lleva a cabo utilizando la siguiente función:

$$\sigma_d(B) = \frac{a_{\sigma_d}}{1 + b_{\sigma_d} \log(1 + c_{\sigma_d}^2 B^2)} \left(\frac{1 + d_{\sigma_d} B}{1 + B} \right). \quad (4.56)$$

donde a_{σ_d} , b_{σ_d} , c_{σ_d} y d_{σ_d} son parámetros.

La Tabla 4.20 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_{σ_d} , b_{σ_d} , c_{σ_d} y d_{σ_d} .

a_{σ_d}	b_{σ_d}	c_{σ_d}	d_{σ_d}
1.67862	1.65664	0.0981546	1.56427

Tabla 4.20: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros a_{σ_d} , b_{σ_d} , c_{σ_d} y d_{σ_d} que ajustan la varianza σ_d definida por la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ (ec. 4.47) del modelo electrostático del sistema H_4^{2+} .

La Figura 4.32 presenta el comportamiento de la varianza σ_d como función del campo magnético B .

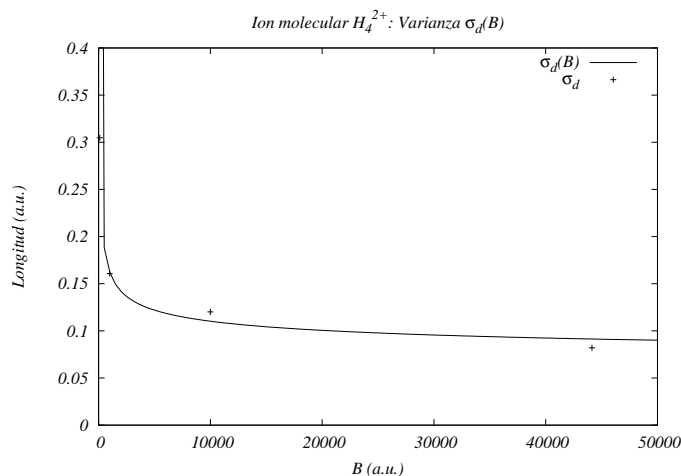


Figura 4.32: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Varianza $\sigma_d(B)$ definida por la densidad lineal de carga electrónica $\lambda_1(z)$ (ec. 4.47) del modelo electrostático del sistema H_4^{2+} . La varianza σ_d posee unidades de distancia, para la cual se emplean unidades atómicas.

Con la analogía (de carácter funcional) $z_a, z_d \sim \langle |z| \rangle$ y siguiendo ideas anteriores [14], la función empleada en la interpolación de z_a es la siguiente:

$$z_a(B) = \frac{a_a}{1 + b_a \log(1 + c_a^2 B^2 + d_a^4 B^4)}. \quad (4.57)$$

donde a_a, b_a, c_a y d_a son parámetros.

La elección de esta función así como de las demás funciones $\sigma_a(B)$, z_d y $\sigma_d(B)$, se basa en ideas anteriores [14], con las cuales se busca reproducir un comportamiento asintótico adecuado de $\langle |z| \rangle$ para campos magnéticos grandes. Para campos magnéticos grandes, el término que domina en la fórmula (4.57) se comporta como $\sim (\log B)^{-1}$, como uno esperaría de acuerdo a argumentos cualitativos [14].

La Tabla 4.21 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_a, b_a, c_a y d_a .

a_a	b_a	c_a	d_a
0.590355	1.36931	0.0606225	0.00912544

Tabla 4.21: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros a_a , b_a , c_a y d_a que ajustan la posición del centro z_a , las 2 cargas puntuales e_a del modelo electrostático (Fig. 4.27) se localizan en $z = \pm z_a$ respectivamente.

La Figura 4.33 presenta el comportamiento de la posición del centro z_a como función del campo magnético B .

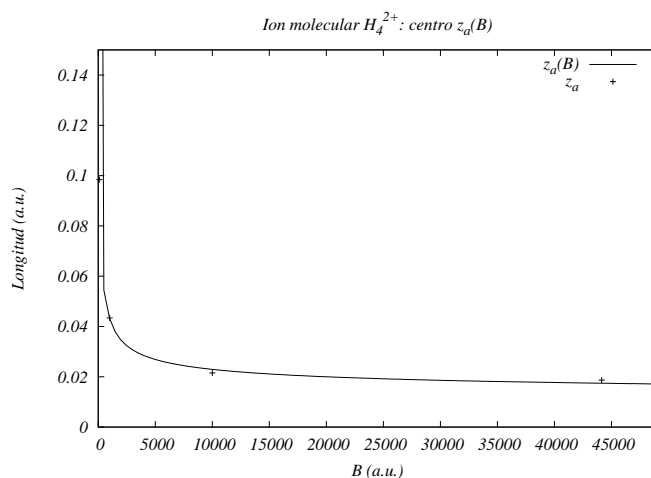


Figura 4.33: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la posición del centro z_a , las 2 cargas puntuales e_a se localizan en $z = \pm z_a$ respectivamente.

Analogamente la función empleada en la interpolación de z_d es la siguiente:

$$z_d(B) = \frac{a_d}{1 + b_d \log(1 + c_d^2 B^2 + d_d^4 B^4)}. \quad (4.58)$$

donde a_d , b_d , c_d y d_d son parámetros.

La Tabla 4.22 muestra los valores obtenidos de los parámetros a_d , b_d , c_d y d_d .

a_d	b_d	c_d	d_d
3.06313	1.60496	0.059972	0.00944159

Tabla 4.22: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Parámetros a_d, b_d, c_d y d_d que ajustan la posición del centro z_d , las 2 cargas puntuales e_d del modelo electrostático (Fig. 4.27) se localizan en $z = \pm z_d$ respectivamente.

La Figura 4.34 presenta el comportamiento de la posición del centro z_d como función del campo magnético B .

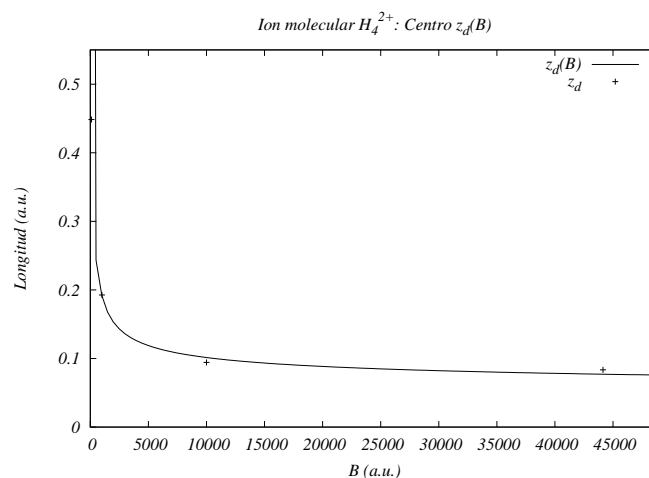


Figura 4.34: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Evolución como función del campo magnético B de la posición del centro z_d , las 2 cargas puntuales e_d se localizan en $z = \pm z_d$ respectivamente.

En la Figura 4.35 se muestra el comportamiento conjunto de la posición de los centros z_a y z_d .

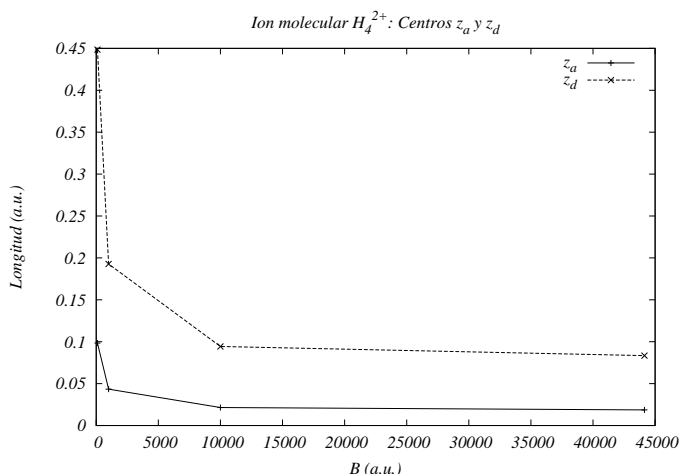


Figura 4.35: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Posición de los centros z_a y z_d , para cualquier valor del campo magnético B considerado se tiene que $z_a < z_d$, las cargas puntuales e_a y e_d del modelo electrostático del sistema H_4^{2+} (Fig. 4.27) se localizan enteramente dentro de la región entre los protones externos de la molécula H_4^{2+} .

Como se mencionó anteriormente, el modelo electrostático que se propone para el estudio del estado base ${}^3\Pi_u$ del sistema H_4^{2+} es un modelo principalmente fenomenológico que no pretende reproducir con toda precisión el valor numérico de las magnitudes físicas relevantes, en particular la energía de doble ionización variacional E_I , el valor esperado $\langle \rho \rangle$ y la distancia de equilibrio R_{eq} del sistema H_4^{2+} . El objetivo es simular, en forma cualitativa en mayor grado y con un modelo clásico, la descripción puramente cuántica ofrecida por el método variacional. Si consideramos $\rho_0 = \langle \rho \rangle$ y $R = R_{eq}$, la energía E_{coul} (ec. 4.49) del modelo electrostático presenta desviaciones significativas respecto de $-E_I$. Por tal motivo no consideramos $\rho_0 = \langle \rho \rangle$ y $R = R_{eq}$, sino valores diferentes en su respectivo caso. De esta manera el modelo electrostático propuesto, proporciona una expresión (ec. 4.49) para E_{coul} e intervalos $[\rho_{0min}, \rho_{0max}]$ y $[R_{min}, R_{max}]$ para ρ_0 y R respectivamente, en los cuales las desviaciones de ρ_0 , R y E_{coul} comparadas con los valores $\langle \rho \rangle$, R_{eq} y $-E_I$ (obtenidos con el método variacional) respectivamente, son menores al 15% en unidades adimensionales donde $\langle \rho \rangle$, R_{eq} y E_I son igual a 1, para los campos magnéticos considerados. En el caso de sistemas multiprotónicos de 2 electrones, además de la inherente complejidad que aparece al considerar

la interacción entre los 2 electrones, la energía E_{coul} (ec. 4.49) no puede ser expresada en términos de funciones elementales, por lo tanto la condición $E_{coul} = -E_I$ no permite, a diferencia de los sistemas de un electrón, eliminar uno de los parámetros de los que depende la energía E_{coul} .

En el rango de campos magnéticos $100 \leq B \leq 44140$ a.u., las características y resultados del modelo electrostático (Fig. 4.27) que se propone para el estudio de la molécula H_4^{2+} en campos magnéticos fuertes son las siguientes:

- El sistema H_4^{2+} en presencia de campos magnéticos intensos puede ser descrito mediante: (1) una colección de 4 cargas puntuales (Fig. 4.27) que se localizan a lo largo del eje z (dirección del campo magnético) asociada al electrón 1, simulando $m = 0$, y (2) una densidad superficial cilíndrica $\sigma_2(z; \rho_0)$ asociada al electrón 2, simulando la excitación $|m| = 1$. El eje del cilindro sobre el cual se localiza la densidad superficial de carga electrónica asociada al electrón 2 coincide con el eje z , y el radio del cilindro lo denotamos con ρ_0 , para el cual el modelo electrostático asume que $\rho_0 \sim \langle \rho \rangle$. Ambas densidades deben estar normalizadas a la carga del electrón que en unidades atómicas es igual a -1. El modelo que se propone es un modelo principalmente fenomenológico que no pretende reproducir con toda precisión el valor numérico de las magnitudes físicas relevantes como lo son la energía de doble ionización E_I , el valor esperado $\langle \rho \rangle$ y la distancia de equilibrio R_{eq} del sistema H_2 . El objetivo es modelar, en forma cualitativa en mayor grado y con un modelo clásico, la descripción puramente cuántica ofrecida por el método variacional.
- La carga e_a localizada en $z = \pm z_a$ referida en la densidad lineal $\lambda_1(z)$ disminuye conforme crece el campo magnético B , mientras la carga puntual e_d localizada en $z = \pm z_d$ ($z_a < z_d$) aumenta.
- El modelo electrostático que se propone, en comparación con los resultados variacionales de Turbiner-López [12], predice una energía de amarre mayor en la región de campos magnéticos $10000 \leq B \leq 44140$ a.u. . Al aumentar el tamaño del sistema, es decir, cuando los valores de R y ρ_0 son mayores que R_{eq} y $\langle \rho \rangle$ respectivamente, la energía E_{coul} aumenta haciendo que su valor sea mas parecido a la energía variacional $-E_I$. El fenomeno inverso se presenta en la región $100 \leq B \leq 1000$, en la cual el estado ${}^3\Pi_u$ no corresponde al estado base de la molécula H_4^{2+} .

La Tabla 4.23 muestra los intervalos $[\rho_{0min}, \rho_{0max}]$ y $[R_{min}, R_{max}]$ para ρ_0 y R respectivamente, en los cuales las desviaciones de ρ_0 , R y E_{coul} respecto de los valores precisos $\langle \rho \rangle$, R_{eq} y $-E_I$ -obtenidos con el método variacional- son menores al 15 % para los campos magnéticos considerados (en unidades adimensionales donde $\langle \rho \rangle$, R_{eq} y E_I son igual a 1.).

B (a.u.)	ΔR (a.u.)	$\Delta \rho_0$ (a.u.)	$\Delta E_{coul}(Ry)$
100	$[R_{eq}, 1.05R_{eq}]$	$[\langle \rho \rangle, 1.05\langle \rho \rangle]$	$[-1.038E_I, -1.126E_I]$
1000	$[R_{eq}, 1.05R_{eq}]$	$[\langle \rho \rangle, 1.05\langle \rho \rangle]$	$[-1.064E_I, -0.974E_I]$
10000	$[1.1R_{eq}, 1.15R_{eq}]$	$[1.1\langle \rho \rangle, 1.15\langle \rho \rangle]$	$[-1.115E_I, -1.060E_I]$
44140	$[1.1R_{eq}, 1.15R_{eq}]$	$[1.1\langle \rho \rangle, 1.15\langle \rho \rangle]$	$[-1.081E_I, -1.053E_I]$

Tabla 4.23: H_4^{2+} estado ${}^3\Pi_u$: Intervalos $[\rho_{0min}, \rho_{0max}]$ y $[R_{min}, R_{max}]$ para ρ_0 y R respectivamente. La energía E_{coul} (ec. 4.49) predicha por el modelo electrostático (Fig. 4.27), con valores de ρ_0 y R dentro de los intervalos $[\rho_{0min}, \rho_{0max}]$ y $[R_{min}, R_{max}]$ respectivamente, presenta una desviación menor al 15 % comparada con la energía $-E_I$.

Capítulo 5

Conclusiones

Se propone un modelo electrostático para el estudio de sistemas multiprotónicos de uno y dos electrones en campos magnéticos intensos. El objetivo es construir una aproximación electrostática a partir de la información que podemos obtener de la distribución electrónica de los sistemas, estas últimas obtenidas de cálculos variacionales precisos. En relación a los sistemas de un electrón H_2^+ , H_3^{2+} y H_4^{3+} , las principales características y resultados generales del modelo propuesto son:

- Los sistemas H_2^+ , H_3^{2+} y H_4^{3+} en campos magnéticos intensos, son modelados usando una configuración electrostática de cargas puntuales que se localizan a lo largo del eje z (dirección del campo magnético B).
- Conforme aumenta el campo magnético los sistemas se vuelven más compactos.
- Se proporciona una expresión que permite calcular la energía de interacción coulombiana E_{coul} para cualquier valor del campo magnético. Comparada con la energía de amarre E_b que se obtiene con el método variacional [9], la energía E_{coul} del modelo electrostático presenta un error relativo menor al 4 %.
- La extrapolación del modelo electrostático para campos magnéticos grandes y pequeños reproduce cualitativamente resultados variacionales [9], el presente estudio predice la existencia del ion H_2^+ para cualquier valor del campo magnético.

-
- El presente estudio establece una justificación firme para los modelos electrostáticos simples introducidos en [9] para los sistemas moleculares de un electrón H_2^+ , H_3^{2+} y H_4^{3+} . El presente estudio sitúa las cargas puntuales de manera mas adecuada (utilizando la información que brindan los cálculos variacionales de la distribución electrónica) mejorando así la aproximación realizada en [9].

En relación a las moléculas de dos electrones H_2 , H_3^+ y H_4^{2+} , las principales características y resultados generales del modelo propuesto son:

- Los sistemas H_2 , H_3^+ y H_4^{2+} en campos magnéticos intensos, son modelados mediante: (a) una configuración electrostática de cargas puntuales que se localizan a lo largo del eje z (dirección del campo magnético B) y (b) un cascarón cilíndrico cargado cuyo eje coincide con el eje z .
- Las moléculas se vuelven más compactas conforme aumenta el campo magnético B .
- Se proporciona una expresión que permite calcular la energía de interacción coulombiana E_{coul} para cualquier valor del campo magnético. Comparada con el negativo de la energía de doble ionización E_I que se obtiene con el método variacional [12], la energía E_{coul} del modelo electrostático presenta un error relativo menor al 15 % (30 % en el caso de H_2). Sin embargo, a diferencia de los sistemas multiprotónicos de un electrón, la distancia de equilibrio de las moléculas H_2 , H_3^+ y H_4^{2+} debe ser mayor (no mayor al 30 %) que los respectivos valores variacionales.

Apéndice A

Orbitales de Landau

Clásicamente la trayectoria de una partícula de carga q , masa m y velocidad \mathbf{v} en un campo magnético \mathbf{B} constante y homogéneo (en la dirección z de nuestro sistema de referencia) se obtiene a partir de resolver un sistema de ecuaciones dado por la ecuación de Newton en el cual sobre la partícula cargada actúa la fuerza de Lorentz $\mathbf{F} = \frac{q}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{B}$. Encontrándose que la partícula se mueve con velocidad constante en la dirección del campo, mientras que en el plano transversal a las líneas del campo el movimiento es sobre una circunferencia de radio $\rho = \frac{m v c}{q B}$ (radio ciclotrónico), frecuencia $\omega = \frac{q B}{m c}$ (frecuencia ciclotrónica) y energía $E = \frac{q^2 \rho^2 B^2}{2 m c^2}$. Es decir el movimiento de la partícula es sobre una hélice. A continuación se aborda el mismo problema, pero desde un punto de vista cuántico.

Como ya se mencionó, nuestro sistema consiste de una partícula de carga q y masa m colocada en un campo magnético constante y homogéneo $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, cuyo Hamiltoniano es simplemente: ¹

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - \frac{q\hat{\mathbf{A}}}{c})^2}{2m_e} \quad (\text{A.1})$$

El campo magnético queda bien descrito por el potencial vectorial $\hat{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2}$, con el cual $\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}} = 0$, es decir $\hat{\mathbf{p}}$ y $\hat{\mathbf{A}}$ conmutan, por lo que desarrollando el Hamiltoniano, usando este hecho, y además notando que $\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ es proporcional a la componente z del momento angular $\hat{\mathbf{l}}_z$ se tiene ²:

¹Se tratará el caso en el cual la partícula es un electrón, de modo que $m = m_e$ y $q = -e$.

² $\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = \frac{(\mathbf{B} \times \mathbf{r})}{2} \cdot \hat{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{B}}{2} \cdot (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}) = \frac{\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{l}}}{2}$, $\mathbf{A}^2 = \frac{1}{4} B^2 (x^2 + y^2)$

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\Delta + \frac{eB}{2m_e c}\hat{\mathbf{l}}_z + \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2}\rho^2, \quad (\text{A.2})$$

donde $\rho^2 = x^2 + y^2$.

De la ecuación (A.2) se obtiene que $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}_z] = 0$ (donde $\hat{p}_z = -i\hbar\partial_z$) y $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathbf{l}}_z] = 0$ por lo cual las eigenfunciones correspondientes a estos operadores, es decir $\psi_{\hat{p}_z} = e^{\frac{i}{\hbar}z p_z}$ y $\psi_{\hat{\mathbf{l}}_z} = e^{im\phi}$ respectivamente, son también eigenfunciones del Hamiltoniano \mathcal{H} . De estas dos eigenfunciones vemos que $\psi_{\hat{p}_z}$ corresponde a una función de onda de una partícula moviéndose libremente en la dirección z , mientras que de $\psi_{\hat{\mathbf{l}}_z}$ sus eigenvalores son $m\hbar$ con $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ es decir, tenemos, como se esperaba, una simetría axial, por lo que parece conveniente trabajar en el sistema de coordenadas cilíndricas en vez del sistema cartesiano. Ambos sistemas están relacionados por $x = \rho \cos\phi$, $y = \rho \sin\phi$ y $z = z$, donde ϕ es el ángulo que forma la proyección del vector posición en el plano x, y con el eje x positivo. Recordando además que en el sistema de coordenadas cilíndricas

$$\begin{aligned} \hat{l}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}, \\ \Delta &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \end{aligned}$$

Así que se busca resolver

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi, \quad (\text{A.3})$$

con

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \left\{ \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} - \frac{i\hbar e B}{2m_e c} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} \rho^2,$$

Utilizando la técnica de separación de variables se propone la siguiente solución de (A.3)

$$\Psi = \Phi(\phi)Z(z)R(\rho),$$

donde $\Phi = \Phi(\phi)$, $Z = Z(z)$ y $R = R(\rho)$ son funciones únicamente de sus respectivas coordenadas.

Entonces

$$E\Psi = E\Phi ZR = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \left\{ \frac{\Phi Z}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d}{d\rho} \right) R + \frac{ZR}{\rho^2} \frac{d^2}{d^2\phi} \Phi + \Phi R \frac{d^2}{d^2z} Z \right\} \\ - ZR \frac{i\hbar e B}{2m_e c} \frac{d}{d\phi} \Phi + \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} \rho^2 \Phi ZR ,$$

Dividiendo por Ψ a ambos miembros de la ecuación anterior se obtiene:

$$E = g(z, \rho) + f(z)$$

donde

$$g(\phi, \rho) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \left\{ \frac{1}{R\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d}{d\rho} \right) R + \frac{1}{\Phi\rho^2} \frac{d^2}{d^2\phi} \Phi \right\} - \frac{i\hbar e B}{2m_e c \Phi} \frac{d}{d\phi} \Phi + \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} \rho^2 ,$$

$$f(z) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{d^2z} Z$$

son tales que $g = E_{\psi, \rho}$, $f = E_z$ y $E = E_{\psi, \rho} + E_z$

De lo cual se desprende que:

$$Z = e^{\frac{i}{\hbar} z p_z} \quad (\text{A.4})$$

donde $p_z = \sqrt{2m_e E_z}$.

Recordando que $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}_z] = 0$ y $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathbf{L}}_z] = 0$, podemos considerar:

$$\Phi = e^{im\phi}, \quad (\text{A.5})$$

donde m es un número entero.

Sustituyendo esta función en la ecuación $g(\phi, \rho) = E_{\psi, \rho} = E - E_z$ se obtiene la siguiente ecuación, la cual debe satisfacer $R(\rho)$

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} R(\rho) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} R(\rho) + \left\{ \frac{1}{\hbar^2} \left(2m_e E - p_z^2 \right) - \frac{e^2 B^2}{4\hbar^2 c^2} \rho^2 - \frac{emB}{\hbar c} - \frac{m^2}{\rho^2} \right\} R(\rho) = 0. \quad (\text{A.6})$$

Haciendo $\xi = \frac{eB}{2c\hbar}\rho^2$, y definiendo $\beta = \frac{(2m_e E - p_z^2)c}{2e\hbar B} - \frac{m}{2}$, se tiene que $R(\xi)$ debe satisfacer

$$\xi R''(\xi) + R'(\xi) + \left\{ -\frac{1}{4}\xi + \beta - \frac{m^2}{4\xi} \right\} R = 0. \quad (\text{A.7})$$

Para obtener la solución de esta última ecuación se analiza el comportamiento asintótico de $R(\xi)$. Así cuando $\xi \rightarrow \infty$ (entonces $\rho \rightarrow \infty$) sólo conservamos los términos dominantes de (A.7), esto es ³

$$\xi R''(\xi) - \frac{1}{4}\xi R = 0 \quad \Rightarrow \quad R = e^{-\frac{\xi}{2}}.$$

Mientras que cuando $\xi \rightarrow 0$ lo que se tiene es ⁴

$$R'' + \frac{1}{\xi}R' - \frac{m^2}{4\xi^2}R = 0 \quad \Rightarrow \quad R = \xi^{\frac{|m|}{2}}.$$

Y lo que resta es hacer una interpolación para nuestra solución a partir de las formas asintóticas obtenidas. Para ello se busca una solución para R de la forma $R = e^{-\frac{\xi}{2}}\xi^{\frac{|m|}{2}}\omega(\xi)$, que al substituir en (A.7) obtenemos

$$\xi\omega'' + \{|m| + 1 - \xi\}\omega' - \left\{ \frac{|m| + 1}{2} - \beta \right\}\omega = 0, \quad (\text{A.8})$$

que corresponde a la ecuación diferencial ⁵ que es satisfecha por la función hipergeométrica confluyente, la cual es definida por una serie.⁶ Pero lo que se busca son soluciones finitas (normalizables) así que se pide que la serie tenga sólo un número finito de términos, con lo cual las soluciones son los polinomios generalizados de Laguerre⁷ $L_{n_\rho}^{|m|}(\xi)$, y con ello $\beta - \frac{|m|+1}{2} = n_\rho$, siendo $n_\rho = 0, 1, 2, \dots$. La condición anterior implica la cuantización de la energía:

³Realmente la solución más general es una combinación lineal de las funciones $R = e^{\pm\frac{\xi}{2}}$, sin embargo lo que se busca es una solución que en infinito tienda a cero, es por eso que se toma la solución con signo negativo.

⁴En este caso la solución es una combinación lineal de $R = \xi^{\pm\frac{m}{2}}$, pero lo que se busca es que esta solución en el origen sea finita, es por ello que se elige la solución con signo positivo.

⁵ $zu'' + (\gamma - z)u' - \alpha u = 0$

⁶ $F(\alpha, \gamma, z) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots$

⁷Mathematical Methods for Physicists, Arfken G. B., Weber H. J.

$$\beta - \frac{|m| + 1}{2} = \frac{(2m_e E - p_z^2)c}{2e\hbar B} - \frac{m}{2} - \frac{|m| + 1}{2} = n_\rho \quad (\text{A.9})$$

Con lo cual se obtiene:

$$E = \hbar\omega \left(n_\rho + \frac{1}{2} + \frac{|m| + m}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m_e}, \quad (\text{A.10})$$

con $\omega = \frac{|e|B}{m_e c}$ y donde m toma valores enteros, es decir $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, y además, de (A.10) se ve que para valores de $m \leq 0$ existe una degeneración infinita en la energía, mientras que para un valor dado de $m > 0$ (aquí el término $\frac{p_z^2}{2m_e}$, corresponde a la componente paralela al eje z de la energía cinética, el cual tiene un valor constante), $\frac{|e|\hbar B}{m_e c} \left(\frac{|m| + m}{2} \right)$ es una constante, que al igual que $\frac{p_z^2}{2m_e}$ lo que hace es cambiar el nivel de referencia de la energía, quedando, como función de n_ρ , la energía de un oscilador armónico con la ya definida frecuencia ciclotrónica $\omega = \frac{|e|B}{m_e c}$.

Así la solución para R es

$$R(\rho) = e^{-\frac{eB}{4c\hbar}\rho^2} \left(\frac{eB}{2c\hbar}\rho^2 \right)^{\frac{|m|}{2}} L_{n_\rho}^{|m|} \left(\frac{eB}{2c\hbar}\rho^2 \right).$$

Obteniendo finalmente la solución para el electrón en un campo magnético homogéneo y constante en la dirección z es

$$\Psi(x, \phi, z) = e^{im\phi} e^{\frac{i}{\hbar}z p_z} e^{-\frac{x^2}{2}} x^{|m|} L_{n_\rho}^{|m|}(x^2), \quad (\text{A.11})$$

donde

$$x = \left[\frac{eB}{2c\hbar} \right]^{\frac{1}{2}} \rho,$$

Apéndice B

Resultados variacionales del sistema H_4^{3+}

La Tabla B.1 muestra los valores de los parámetros variacionales α_1 , α_2 , α_3 , α_4 y β del ion molecular exótico H_4^{3+} como función del campo magnético B . La función de prueba es una función de onda del tipo denominado termino general, la cual describe el estado mezclado de cuatro átomos de Hidrogeno.

$$\begin{aligned} \psi(z, \rho; \{\alpha\}) = & \{ e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_4 - \alpha_4 r_3} \\ & + e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_3 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_3 - \alpha_3 r_4 - \alpha_4 r_2} \\ & + e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_4 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_3} + e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_4 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_2} \\ & + e^{-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_1 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_1 - \alpha_3 r_4 - \alpha_4 r_3} \\ & + e^{-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_3 - \alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_3 - \alpha_3 r_4 - \alpha_4 r_1} \\ & + e^{-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_4 - \alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_3} + e^{-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_4 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_1} \\ & + e^{-\alpha_1 r_3 - \alpha_2 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_1 r_3 - \alpha_2 r_1 - \alpha_3 r_4 - \alpha_4 r_2} \\ & + e^{-\alpha_1 r_3 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_4} + e^{-\alpha_1 r_3 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_4 - \alpha_4 r_1} \\ & + e^{-\alpha_1 r_3 - \alpha_2 r_4 - \alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2} + e^{-\alpha_1 r_3 - \alpha_2 r_4 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_1} \\ & + e^{-\alpha_1 r_4 - \alpha_2 r_1 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_3} + e^{-\alpha_1 r_4 - \alpha_2 r_1 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_2} \\ & + e^{-\alpha_1 r_4 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_3} + e^{-\alpha_1 r_4 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_1} \\ & + e^{-\alpha_1 r_4 - \alpha_2 r_3 - \alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2} + e^{-\alpha_1 r_4 - \alpha_2 r_3 - \alpha_3 r_2 - \alpha_4 r_1} \end{aligned} \} e^{-\beta \rho^2 \frac{B}{4}} \quad (\text{B.1})$$

B (a.u.)	α_1	α_2	α_3	α_4	β
8×10^4	1.46066326	1.44967794	1.55032375	5.55257408	0.994539632
10^5	2.21921747	1.22703435	1.22759315	5.69182285	0.995139719
2×10^5	1.73293552	1.6417614	1.68055427	6.44230025	0.996666773
3×10^5	1.52997845	1.83331643	1.9625191	6.88134198	0.997333964
4×10^5	1.46826746	1.90131386	2.03446584	7.13806117	0.997736488
5×10^5	1.56480169	1.95264727	2.17741475	7.44230862	0.998004746
10^6	1.09781197	2.31574676	2.8707167	8.13606982	0.998665459

Tabla B.1: H_4^{3+} estado $1\sigma_g$: Parámetros α_1 , α_2 , α_3 , α_4 y β como función del campo magnético B . El estudio fue realizado en la aproximación (de orden cero) de Born-Oppenheimer, en la denominada configuración lineal, paralela al campo magnético B .

En la siguiente página presenta el formato de un archivo de datos de entrada correspondiente a la unidad cinco de lectura en el contexto del lenguaje de programación Fortran, que es en donde se introducen todas las características del sistema, las cuales se enlistan a continuación:

- Valor del campo magnético
- Valor de la proyección del momento angular total en la dirección z .
- Número de regiones en que se dividirá el dominio principal y sus límites, tanto para ρ como para z .
- Precisión en los cálculos: Específicamente, la precisión con la cual se realizarán la integraciones.
- Factor: Muchas veces, los valores de las integrales resultan ser muy pequeños, por ello se introduce en los integrandos del numerador y denominador, un factor que en principio no alterará los resultados de la energía total pues finalmente resulta que ésta es el cociente entre los valores de la energía del numerador y del denominador.
- Simetría del sistema: Corresponde a la posición de los centros, y las opciones son
 - 0 : La posición de los protones es arbitraria.
 - 1 : Configuración simétrica, en la que los protones están colocados de forma simétrica a los lados del cero de nuestro sistema de referencia.
 - 2 : Las distancias entre protones adyacentes son todas iguales.
- Valor de los parámetros y límites de la región en los que cada uno puede variar. Estos se toman por las características físicas de las funciones de prueba, por ejemplo un Ansatz con un solo α , a éste no se puede permitir tomar valores negativos, pues de ser así, la función de prueba no sería de cuadrado integrable.

FORMATO DEL ARCHIVO DE DATOS DE ENTRADA

Magnetic field (in units of B₉): m
 44140.0D0 0.0D0
 Number of regions in rho (nrho) nrho+1 limits (NUM / DEN)
 2 2
 Limits for rho NUM (with no-change of variables)
 0.0 1.665 7.7
 Limits for rho DEN
 0.0 1.665 7.7
 Number of regions in z (nz) nz+1 limits (NUM / DEN)
 4 4
 Limits for z (NUM)
 0.0 0.603 1.05 1.4 39.5
 Limits for z (DEN)
 0.0 0.603 1.05 1.4 39.5
 Default Acc. NUM/DEN, Factor , Flag for corr., acc. for corr, screen=1/file=0
 1.D-8 1.D-8 1.0D0 1 1.0D-02 1
 Pos of the centers: 0 = arbitrary; 1= R3=-R1, R4=-R2 ; 2 = All dist. equal
 1

SET TITLE

'Variational Energy for H_4^{3+} in a magnetic field'

PARAMETERS

1	R1	0.0574249	0.01	0.0	0.1
2	R2	0.2335632	0.01	0.0	0.35
3	R3	-0.0574249			
4	R4	-0.2335632			
5	alpha11(1)	2.18908479	0.1	0.0	50.0
6	alpha11(2)	2.16191621	0.1	-5.0	50.0
7	alpha11(3)	2.23206430	0.1	-5.0	50.0
8	alpha11(4)	38.3528921	0.1	0.0	60.0
9	beta(11)	1.13211221	0.1	0.0	1.5

SHOW FCN

STOP

A continuación se muestra el programa con el cual se llevaron a cabo los cálculos numéricos. El programa esencialmente trabaja de la siguiente manera:

- En la primera parte, se tiene el programa principal, el cual:
 - Lee de un archivo de entrada los datos como: intensidad de campo magnético, límites de integración (tanto en ρ como en z), exactitud requerida en los cálculos, valor inicial de los parámetros variacionales, entre otros.
 - Inicializa la rutina de minimización MINUIT de la biblioteca CERN-LIB indicándole a ésta el nombre genérico de la función a minimizar (subrutina FCN) y las unidades de lectura y escritura en donde se indican los valores iniciales de los parámetros así como la estrategia de minimización. Al finalizar el procedimiento de minimización la rutina MINUIT reporta el valor del mínimo $E_{var}(R1, R2, \dots, \alpha_{22}, \beta_{11})$ y los valores correspondientes de los parámetros en el archivo de salida.
- Después del programa principal se define la función a minimizar mediante la rutina FCN la cual es utilizada por MINUIT.
- Se definen las funciones a integrar, es decir los integrandos del numerador y denominador en dos subrutinas EVARN (numerador de la energía variacional) y EVARD (denominador de la energía variacional) respectivamente.
 - Es aquí donde se especifican las componentes de la función de prueba.
- Se implementa una subrutina llamada FVi que realiza los cálculos necesarios para obtener estas funciones a partir de la elección de los parámetros variacionales.

EL PROGRAMA

```

Abril 16, 2009          PROGRAMA          Pagina 1/28

c
  write(6,*)
  write(6,*)'*****'
  write(6,*)'This program minimizes the variational Energy for '
  write(6,*)'      H4+++ in the Parallel Configuration '
  if(isym.eq.1)then
    write(6,*)'      Centers are at R3=-R1, R4=-R2 '
  elseif(isym.eq.2)then
    write(6,*)'      All distances among the centers are equal'
  end if
  write(6,*)'*****'
  write(6,*)
  write(6,*)'Magnetic Field Strength:', xB, ' au ( ',xB,' B_9 '
  write(6,*)
  write(6,*)

c
  write(*,*)'LIMITS:'
  write(*,*)'-----'
  write(*,*)
  write(*,*)(RLN(ir), ir=1,nrhoN+1) ! rho Num limits
  write(*,*)
  write(*,*)(RLD(ir), ir=1,nrhoD+1) ! rho Den limits
  write(*,*)
  write(*,*)(ZLN(ir), ir=1,nzN+1) ! z Num limits
  write(*,*)
  write(*,*)(ZLD(ir), ir=1,nzD+1) ! z Den limits
  write(*,*)'-----'
  write(*,*)
  write(*,*)'EPS:', EPSin, EPSid
  write(*,*)'FACTOR:',FCT
  write(*,*)

c
  "FLAT" DISTRIBUTION (SAME ACCURACY FOR ALL SUBINTERVALS)
  DO in= 1, 20 ! max regions = 20
    EPNUM(in) = EPSin
    EPDEN(in) = EPSid
  END DO

c
5001  format(1x,5(F10.5,2x))
5002  format(1x,4(F10.5,2x))
5003  format(1x,2(F10.5,2x))

c
-----
c
  Initializing Minuit
  Establishing unit numbers for data input/output
c
-----
  ird=5      ! Fortran Unit number for reading
  iwr=6      ! Fortran Unit number for writing
  isav=7     ! Fortran Unit number for saving
  call munit(ird,iwr,isav)
c
-----
  Calling to MINUIT
  CALL MINUIT(FCN,0)

c
  stop
  end      ! END MAIN PROGRAM

c
*****

```

```

Abril 16, 2009          PROGRAMA          Pagina 2/28

c
c
  SUBROUTINE FCN
  Molecular ion H4+++ in a High Magnetic Field
  This SUBROUTINE evaluate the function to integrate with
  the fix parameters
c
  SUBROUTINE FCN(NPAR,GR,FVAL,XV,IFLAG,FUTIL)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
  MINUIT parameters and common definitions
  DIMENSION GR(*),XV(*)
c
  .. Parameters for the integration routine D01FCF ...
  INTEGER      NDIM, MAXPTS, LENWRK
  PARAMETER    (NDIM=2,MAXPTS=10000000,LENWRK=500000)
c
  .. LOCAL ARRAYS ...
  DOUBLE PRECISION ANUM(NDIM), BNUM(NDIM), ADEN(NDIM), BDEN(NDIM),
  $ WRKSTR(LENWRK), XNU(20), XDE(20)
c
  .. COMMON BLOCK FOR INPUT DATA ...
  COMMON /XIN1 / RLN(5), RLD(5), ZLN(10), ZLD(10),EPNUM(20),
  $EPDEN(20)
  COMMON /XIN2 / xB,EPSin, EPSid, FCT, EPSC, units, XMM      !-
  COMMON /XIN3 / nrhoN, nrhoD, nzN, nzD,icorr, isym

c
  .. COMMON BLOCK FOR WAVE FUNCTIONS PARAMETERS ...
  COMMON / PARM / B, CA(11), alpha(22), beta(11), RC(4,3), RCIj(6),
  $ XM                                                         !-
c
  .. COMMON BLOCK FOR ABBREVIATIONS ...
  COMMON / ABBR / B2, SQRB, FCTR
c
  .. INTRINSIC FUNCTIONS ...
  INTRINSIC ABS
c
  .. EXTERNAL FUNCTIONS ...
  EXTERNAL D01FCF, EVARN, EVARD
c
  .. EXECUTABLE STATEMENTS ...

c
  FVAL = 0.0D0
  NCEN = 4
  XM = XMM                                                         !-

c
-----
c
  ASSIGNING MINUIT VARIABLES ( VARIATIONAL PARAMETERS )
c
  XR1 = XV(1)      ! Position of centers along the z axis
  XR2 = XV(2)
  XR3 = XV(3)
  XR4 = XV(4)
  CA(1) = XV(5)    ! Parameters Ansatz 1
  alpha(1) = XV(6)
  beta(1) = XV(7)
  CA(2) = XV(8)    ! Parameters Ansatz 2
  alpha(2) = XV(9)
  beta(2) = XV(10)
  CA(3) = XV(11)   ! Parameters Ansatz 3
  alpha(3) = XV(12)
  beta(3) = XV(13)
  CA(4) = XV(14)   ! Parameters Ansatz 4
  alpha(4) = XV(15)
  beta(4) = XV(16)
  CA(5) = XV(17)   ! Parameters Ansatz 5
  alpha(5) = XV(18)
  alpha(6) = XV(19)
  beta(5) = XV(20)
  CA(5) = XV(21)   ! Parameters Ansatz 6
  alpha(7) = XV(22)
  alpha(8) = XV(23)
  beta(6) = XV(24)

```



```

Abril 16, 2009          PROGRAMA          Pagina 5/28

c
enernu = enernu + XNU(IREG)
c
      END DO
c
END DO
c
END NUMERATOR CALCULATION
c
*****
c
          *****
c
          VARIATIONAL ENERGY DENOMINATOR
c
          *****
c
if(icorr.eq.1)then
write(*,*)
write(*,*)'IREG, XDE(IREG), EPS, ACC, IFAIL'
write(*,*)'-----'
end if
c
c
enerde=0.0D0
IREG = 0
DO Irho=1,nrhoD
write(*,*)
  DO Iz=1,nzD
    IREG=IREG+1
    EPS = EPDEN(IREG)
c
    LIMITS FOR THE DENOMINATOR
    ADEN(1) = RLD(Irho)
    BDEN(1) = RLD(Irho+1)
    ADEN(2) = ZLD(Iz)*RS
    BDEN(2) = ZLD(Iz+1)*RS
c
    MINPTS = 0
    IFAIL = 1
    FINVD = 0.0D0
c
    CALL D01FCF(NDIM,ADEN,BDEN,MINPTS,MAXPTS,EVARD,EPS,ACC,LENWRK,
(+ WRKSTR,FINVD,IFAIL)
c
XDE(IREG)=FINVD
if(icorr.eq.1)then
write(*,5004)IREG,XDE(IREG),EPS,ACC,IFAIL
end if
c
enerde = enerde + XDE(IREG)
c
      END DO
c
    END DO
c
END DENOMINATOR CALCULATION
c
*****
c
FVAL = enernu/enerde
c
*****

```

```

Abril 16, 2009          PROGRAMA          Pagina 6/28

c
write(*,*)
write(*,*)
write(*,*)'*****'
write(*,*)' Variational Energy      =',FVAL,' Ry'
write(*,*)' Binding Energy          =',xB-FVAL,' Ry = ',
$(xB-FVAL)/2.D0,' Hartree =',(xB-FVAL)*13.6,' eV'
write(*,*)' Magnetic Field Strength =', xB,' au'
write(*,*)'      (', xB*units,' B_9 )'
write(*,*)'Magnetic quantum number m =',XM
write(*,*)' B0 = ',units,'x10^9G'
write(*,*)' Numer = ',enernu
write(*,*)' Denom = ',enerde
write(*,*)
c
c
write(*,*)' R1      =',XR1
write(*,*)' R2      =',XR2
write(*,*)' R3      =',XR3
write(*,*)' R4      =',XR4
if(CA(1).ne.0.D0)then
write(*,*)' A(1)    =',CA(1)
write(*,*)' alpha(1) =',alpha(1)
write(*,*)' beta(1)  =',beta(1)
end if
if(CA(2).ne.0.D0)then
write(*,*)' A(2)    =',CA(2)
write(*,*)' alpha(2) =',alpha(2)
write(*,*)' beta(2)  =',beta(2)
end if
if(CA(3).ne.0.D0)then
write(*,*)' A(3)    =',CA(3)
write(*,*)' alpha(3) =',alpha(3)
write(*,*)' beta(3)  =',beta(3)
end if
if(CA(4).ne.0.D0)then
write(*,*)' A(4)    =',CA(4)
write(*,*)' alpha(4) =',alpha(4)
write(*,*)' beta(4)  =',beta(4)
end if
if(CA(5).ne.0.D0)then
write(*,*)' A(5)    =',CA(5)
write(*,*)' alpha5(1) =',alpha(5)
write(*,*)' alpha5(2) =',alpha(6)
write(*,*)' beta(5)  =',beta(5)
end if
if(CA(6).ne.0.D0)then
write(*,*)' A(6)    =',CA(6)
write(*,*)' alpha6(1) =',alpha(7)
write(*,*)' alpha6(2) =',alpha(8)
write(*,*)' beta(6)  =',beta(6)
end if
if(CA(7).ne.0.D0)then
write(*,*)' A(7)    =',CA(7)
write(*,*)' alpha7(1) =',alpha(9)
write(*,*)' alpha7(2) =',alpha(10)
write(*,*)' alpha7(3) =',alpha(11)
write(*,*)' beta(7)  =',beta(7)
end if
if(CA(8).ne.0.D0)then
write(*,*)' A(8)    =',CA(8)
write(*,*)' alpha8(1) =',alpha(12)
write(*,*)' alpha8(2) =',alpha(13)

```



```

Abril 16, 2009          PROGRAMA          Pagina 9/28
cc
cc (6) DeltaZ- DENOM
c   ADEN(1) = RLD(1)
c   BDEN(1) = RLD(rrhoD+1)
c   ADEN(2) = ZLD(1)*RS - ABS(ZLD(1)*RS)
c   BDEN(2) = ZLD(1)*RS
c   EPS = EPSC
c   MINPTS = 0
c   IFAIL = 1
c   FINV = 0.0D0
c   CALL D01FCF(NDIM,ADEN,BDEN,MINPTS,MAXPTS,EVARD,EPS,ACC,LENWRK, )
c   (+ WRKSTR,FINV,IFAIL)
c   write(*,*)
c   write(*,*)'Corrections in z- EPS ACC (DENOM) '
c   write(*,5005)FINV/enerde,EPS,ACC
cc
cc write(*,*)' -----'
cc end if
c
c 5005 format(4x,3(E12.6,2x))
c
c ***** END CORRECTIONS *****
c
c RETURN
c END
c
c ++++++
c           END FCN
c
c * * *
c
c *****
c
c           NUMERATOR BEGIN
c
c SUBROUTINE EVARN(NDIM,XN)
c
c *****
c One Electron Molecular Ion in a Magnetic Field (N=4 centers)
c Parallel Configuration
c *****
c
c This SUBROUTINE calculates the INTEGRAND of the ENERGY NUMERATOR
c Using a linear combination of trial wave functions of the form
c
c $Psi_0 = sum_i A_i psi_i$
c where $psi_i = e^{-phi^{(i)}}$ and
c $phi^{(i)} =
c sum_{j=1}^{N=4} alpha^{(i)}_j r_j + eta^{(i)} B ho^2/4$
c
c NOTES
c -- Parallel Configuration
c -- Integration cylindrical coordinates: rho_e and z_e
c -- Subroutine to be used by the NAG integration routine
c D01FCF NAG-lib
c

```

```

Abril 16, 2009          PROGRAMA          Pagina 10/28
c
c DOUBLE PRECISION FUNCTION EVARN(NDIM,XN)
c IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
c ..ELECTRON COORDINATES (INTEGRATION VARIABLES)..
c XN(1)=rho_e XN(2)=z_e
c DIMENSION XN(NDIM)
c ..DISTANCES FROM ELECTRON TO EACH CENTER AND OTHER VARIABLES
c DIMENSION R(4), ZmZi(4)
c ..COMMON BLOCKS WAVE FUNCTIONS PARAMETERS
c COMMON / PARM / B, CA(11), alpha(22), beta(11), RC(4,3), RCij(6),
c $ XM
c COMMON /PARMvi/ Bv, rho_e, rho_e, xnl2, xnl3, xnl4, xn2n3, !-
c $ xn2n4, xn3n4, r1inv, z2inv, r3inv, r4inv, ABSM,
c $ RR1, RR2, RR3, RR4, Brhoe2, Fac
c ..COMMON BLOCK FOR ABBREVIATIONS
c COMMON / ABBR / B2, SQRB, FCTR
c .. Intrinsic Functions ..
c INTRINSIC DSQRT, DEXP, DCOS
c EXTERNAL Fvi
c
c VARIABLES:
c -----
c Position of centers
c RC(N,3) first index = center[i] i=1,2,..N=4
c second index = coordinates (rho[i],phi[i], z[i])
c (cylindrical coordinates)
c
c Position of electron (integration variables: D01FCF NAG-lib)
c XN(2) cylindrical coordinates (rho,z) Parallel Conf.
c
c Distances from center[i] to electron:
c R(i), i=1,2,..N=4 (number of centers)
c
c Distances among the N=4 centers
c RCij[i] i=1,..6 [1=12, 2=13, 3=14, 4=23, 5=24, 6=34 ]
c
c Potential
c VV
c
c Energy Numerator (FUNCTION NAME)
c EVARN
c
c Wave functions psi_k
c psik k=1,2,..number of different trial wave functions
c
c
c
c EVARN = 0.0D0
c ZERO = 0.1D-10
c NCEN = 4
c Bv = B
c Fac = FCTR
c
c ELECTRON COORDINATES (PARALLEL CONFIGURATION)
c rho_e = XN(1) ! This coordinate is sqrt(B)*rho_e
c Brhoe2 = rho_e*rhoe ! This is B*rhoe**2
c rho_e = rho_e/SQRB
c z_e = XN(2)
c
c ABSOLUTE VALUE OF THE MAGNETIC QUANTUM NUMBER !-
c ABSM = DABS(XM) !-
c ABSM2 = 2.0D0*ABSM !-
c

```

Abril 16, 2009	PROGRAMA	Pagina 11/28
----------------	-----------------	--------------

```

c
c -----
c Distances form the electron to the centers: R(IC)
c -----
DO IC=1,NCEN
  ZmZi(IC) = (z_e - RC(IC,3))
  R(IC)=DSQRT( rho_e*rho_e + ZmZi(IC)*ZmZi(IC))
END DO
c
RR1 = R(1)
RR2 = R(2)
RR3 = R(3)
RR4 = R(4)
c
c ***** BLOCK FOR GEOMETRICAL TERMS *****
xnl2= (rho_e*rho_e + ZmZi(1)*ZmZi(2))/(R(1)*R(2))
xnl3= (rho_e*rho_e + ZmZi(1)*ZmZi(3))/(R(1)*R(3))
xnl4= (rho_e*rho_e + ZmZi(1)*ZmZi(4))/(R(1)*R(4))
xn23= (rho_e*rho_e + ZmZi(2)*ZmZi(3))/(R(2)*R(3))
xn24= (rho_e*rho_e + ZmZi(2)*ZmZi(4))/(R(2)*R(4))
xn34= (rho_e*rho_e + ZmZi(3)*ZmZi(4))/(R(3)*R(4))
r1inv= 1.D0/R(1)
r2inv= 1.D0/R(2)
r3inv= 1.D0/R(3)
r4inv= 1.D0/R(4)
srinv= r1inv + r2inv + r3inv + r4inv
rijinv = 1.D0/RCij(1) + 1.D0/RCij(2) + 1.D0/RCij(3)
$ + 1.D0/RCij(4) + 1.D0/RCij(5) + 1.D0/RCij(6)
c
c -----
c Trial Wave Functions definition
c -----
c (I) "Heitler-London" wave function
if(CA(1).NE.0.0D0)then
  CALL FVi(alpha(1),alpha(1),alpha(1),alpha(1),beta(1),v1,psi1,2)
else
  v1 = 0.0D0
  psi1 = 0.0D0
end if
c
c (II) "Hund-Mulliken" wave function
if(CA(2).NE.0.0D0)then
  CALL FVi(alpha(2),0.0D0 ,0.0D0 ,0.0D0 ,beta(2),v21,psi21,2)
  CALL FVi(0.0D0 ,alpha(2),0.0D0 ,0.0D0 ,beta(2),v22,psi22,2)
  CALL FVi(0.0D0 ,0.0D0 ,alpha(2),0.0D0 ,beta(2),v23,psi23,2)
  CALL FVi(0.0D0 ,0.0D0 ,0.0D0 ,alpha(2),beta(2),v24,psi24,2)
  psi2 = psi21 + psi22 + psi23 + psi24
  else
    psi21=0.0D0
    psi22=0.0D0
    psi23=0.0D0
    psi24=0.0D0
  end if
c
c (III) " H2+ + p + p " wave function
if(CA(3).NE.0.0D0)then
  CALL FVi(alpha(3),alpha(3),0.0D0 ,0.0D0 ,beta(3),v31,psi31,2)
  CALL FVi(alpha(3),0.0D0 ,alpha(3),0.0D0 ,beta(3),v32,psi32,2)

```

Abril 16, 2009	PROGRAMA	Pagina 12/28
----------------	-----------------	--------------

```

  CALL FVi(alpha(3),0.0D0 ,0.0D0 ,alpha(3),beta(3),v33,psi33,2)
  CALL FVi(0.0D0 ,alpha(3),alpha(3),0.0D0 ,beta(3),v34,psi34,2)
  CALL FVi(0.0D0 ,alpha(3),0.0D0 ,alpha(3),beta(3),v35,psi35,2)
  CALL FVi(0.0D0 ,0.0D0 ,alpha(3),alpha(3),beta(3),v36,psi36,2)
  psi3 = psi31+psi32+psi33+psi34+psi35+psi36
  else
    psi31=0.0D0
    psi32=0.0D0
    psi33=0.0D0
    psi34=0.0D0
    psi35=0.0D0
    psi36=0.0D0
  end if
end if
c
c (IV) " H3+ + p " wave function
if(CA(4).NE.0.0D0)then
  CALL FVi(alpha(4),alpha(4),alpha(4),0.0D0 ,beta(4),v41,psi41,2)
  CALL FVi(alpha(4),alpha(4),0.0D0 ,alpha(4),beta(4),v42,psi42,2)
  CALL FVi(alpha(4),0.0D0 ,alpha(4),alpha(4),beta(4),v43,psi43,2)
  CALL FVi(0.0D0 ,alpha(4),alpha(4),alpha(4),beta(4),v44,psi44,2)
  psi4 = psi41+psi42+psi43+psi44
  else
    psi41=0.0D0
    psi42=0.0D0
    psi43=0.0D0
    psi44=0.0D0
  end if
c
c (V) 2 equals alphas = aplha(5); 2 equals alphas = aplha(6)
if(CA(5).NE.0.0D0)then
  CALL FVi(alpha(5),alpha(5),alpha(6),alpha(6),beta(5),v51,psi51,2)
  CALL FVi(alpha(5),alpha(6),alpha(5),alpha(6),beta(5),v52,psi52,2)
  CALL FVi(alpha(5),alpha(6),alpha(6),alpha(5),beta(5),v53,psi53,2)
  CALL FVi(alpha(6),alpha(5),alpha(5),alpha(6),beta(5),v54,psi54,2)
  CALL FVi(alpha(6),alpha(5),alpha(6),alpha(5),beta(5),v55,psi55,2)
  CALL FVi(alpha(6),alpha(6),alpha(5),alpha(5),beta(5),v56,psi56,2)
  psi5 = psi51 + psi52 + psi53 + psi54 + psi55 + psi56
  else
    psi51 = 0.0D0
    psi52 = 0.0D0
    psi53 = 0.0D0
    psi54 = 0.0D0
    psi55 = 0.0D0
    psi56 = 0.0D0
  end if
c
c (VI) 3 equals alphas = aplha(7); 1 alpha = aplha(8)
if(CA(6).NE.0.0D0)then
  CALL FVi(alpha(7),alpha(7),alpha(7),alpha(8),beta(6),v61,psi61,2)
  CALL FVi(alpha(7),alpha(7),alpha(8),alpha(7),beta(6),v62,psi62,2)
  CALL FVi(alpha(7),alpha(8),alpha(7),alpha(7),beta(6),v63,psi63,2)
  CALL FVi(alpha(8),alpha(7),alpha(7),alpha(7),beta(6),v64,psi64,2)
  psi6 = psi61 + psi62 + psi63 + psi64
  else
    psi61 = 0.0D0
    psi62 = 0.0D0
    psi63 = 0.0D0
    psi64 = 0.0D0
  end if
end if
c

```

Abril 16, 2009	PROGRAMA	Pagina 13/28
<pre> c c (VII) 2equals alphas =alpha(9); 1alpha=alpha(10); 1alpha=alpha(11) if (CA(7).NE.0.0D0)then CALL FVi(alpha(9),alpha(9),alpha(10),alpha(11),beta(7),) (\$ v701,psi701,2) CALL FVi(alpha(9),alpha(10),alpha(9),alpha(11),beta(7),) (\$ v702,psi702,2) CALL FVi(alpha(9),alpha(10),alpha(11),alpha(9),beta(7),) (\$ v703,psi703,2) CALL FVi(alpha(10),alpha(9),alpha(9),alpha(11),beta(7),) (\$ v704,psi704,2) CALL FVi(alpha(10),alpha(9),alpha(11),alpha(9),beta(7),) (\$ v705,psi705,2) CALL FVi(alpha(10),alpha(11),alpha(9),alpha(9),beta(7),) (\$ v706,psi706,2) CALL FVi(alpha(9),alpha(9),alpha(11),alpha(10),beta(7),) (\$ v707,psi707,2) CALL FVi(alpha(9),alpha(11),alpha(9),alpha(10),beta(7),) (\$ v708,psi708,2) CALL FVi(alpha(9),alpha(11),alpha(10),alpha(9),beta(7),) (\$ v709,psi709,2) CALL FVi(alpha(11),alpha(9),alpha(9),alpha(10),beta(7),) (\$ v710,psi710,2) CALL FVi(alpha(11),alpha(9),alpha(10),alpha(9),beta(7),) (\$ v711,psi711,2) CALL FVi(alpha(11),alpha(10),alpha(9),alpha(9),beta(7),) (\$ v712,psi712,2) psi7 = psi701+psi702+psi703+psi704+psi705+psi706+psi707+psi708+ psi709+psi710+psi711+psi712) else psi701 = 0.0D0 psi702 = 0.0D0 psi703 = 0.0D0 psi704 = 0.0D0 psi705 = 0.0D0 psi706 = 0.0D0 psi707 = 0.0D0 psi708 = 0.0D0 psi709 = 0.0D0 psi710 = 0.0D0 psi711 = 0.0D0 psi712 = 0.0D0 end if c c c (VIII) 2equals alphas =alpha(12); 1alpha=alpha(13); 1alpha=0 if (CA(8).NE.0.0D0)then CALL FVi(alpha(12),alpha(12),alpha(13),0.0D0 ,beta(8),) (\$ v801,psi801,2) CALL FVi(alpha(12),alpha(13),alpha(12),0.0D0 ,beta(8),) (\$ v802,psi802,2) CALL FVi(alpha(12),alpha(13),0.0D0 ,alpha(12),beta(8),) (\$ v803,psi803,2) CALL FVi(alpha(13),alpha(12),alpha(12),0.0D0 ,beta(8),) (\$ v804,psi804,2) CALL FVi(alpha(13),alpha(12),0.0D0 ,alpha(12),beta(8),) (\$ v805,psi805,2) CALL FVi(alpha(13),0.0D0 ,alpha(12),alpha(12),beta(8),) (\$ v806,psi806,2) CALL FVi(alpha(12),alpha(12),0.0D0 ,alpha(13),beta(8),) (\$ v807,psi807,2) CALL FVi(alpha(12),0.0D0 ,alpha(12),alpha(13),beta(8),) (\$ v808,psi808,2) </pre>		

Abril 16, 2009	PROGRAMA	Pagina 14/28
<pre> CALL FVi(alpha(12),0.0D0 ,alpha(13),alpha(12),beta(8),) (\$ v809,psi809,2) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(12),alpha(12),alpha(13),beta(8),) (\$ v810,psi810,2) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(12),alpha(13),alpha(12),beta(8),) (\$ v811,psi811,2) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(13),alpha(12),alpha(12),beta(8),) (\$ v812,psi812,2) psi8 = psi801+psi802+psi803+psi804+psi805+psi806+psi807+psi808+ psi809+psi810+psi811+psi812) else psi801 = 0.0D0 psi802 = 0.0D0 psi803 = 0.0D0 psi804 = 0.0D0 psi805 = 0.0D0 psi806 = 0.0D0 psi807 = 0.0D0 psi808 = 0.0D0 psi809 = 0.0D0 psi810 = 0.0D0 psi811 = 0.0D0 psi812 = 0.0D0 end if c c (IX) 3diferent alphas:alpha(14),alpha(15),alpha(16) ; 1alpha=0 if (CA(9).NE.0.0D0)then CALL FVi(alpha(14),alpha(15),alpha(16),0.0D0 ,beta(9),) (\$ v901,psi901,2) CALL FVi(alpha(14),alpha(16),alpha(15),0.0D0 ,beta(9),) (\$ v902,psi902,2) CALL FVi(alpha(15),alpha(14),alpha(16),0.0D0 ,beta(9),) (\$ v903,psi903,2) CALL FVi(alpha(15),alpha(16),alpha(14),0.0D0 ,beta(9),) (\$ v904,psi904,2) CALL FVi(alpha(16),alpha(14),alpha(15),0.0D0 ,beta(9),) (\$ v905,psi905,2) CALL FVi(alpha(16),alpha(15),alpha(14),0.0D0 ,beta(9),) (\$ v906,psi906,2) CALL FVi(alpha(14),alpha(15),0.0D0 ,alpha(16),beta(9),) (\$ v907,psi907,2) CALL FVi(alpha(14),alpha(16),0.0D0 ,alpha(15),beta(9),) (\$ v908,psi908,2) CALL FVi(alpha(15),alpha(14),0.0D0 ,alpha(16),beta(9),) (\$ v909,psi909,2) CALL FVi(alpha(15),alpha(16),0.0D0 ,alpha(14),beta(9),) (\$ v910,psi910,2) CALL FVi(alpha(16),alpha(14),0.0D0 ,alpha(15),beta(9),) (\$ v911,psi911,2) CALL FVi(alpha(16),alpha(15),0.0D0 ,alpha(14),beta(9),) (\$ v912,psi912,2) CALL FVi(alpha(14),0.0D0 ,alpha(15),alpha(16),beta(9),) (\$ v913,psi913,2) CALL FVi(alpha(14),0.0D0 ,alpha(16),alpha(15),beta(9),) (\$ v914,psi914,2) CALL FVi(alpha(15),0.0D0 ,alpha(14),alpha(16),beta(9),) (\$ v915,psi915,2) CALL FVi(alpha(15),0.0D0 ,alpha(16),alpha(14),beta(9),) (\$ v916,psi916,2) CALL FVi(alpha(16),0.0D0 ,alpha(14),alpha(15),beta(9),) (\$ v917,psi917,2) CALL FVi(alpha(16),0.0D0 ,alpha(15),alpha(14),beta(9),) (\$ v918,psi918,2) </pre>		

Abril 16, 2009	PROGRAMA	Pagina 15/28
	<pre> CALL FVi(0.0D0 ,alpha(14),alpha(15),alpha(16),beta(9),) (\$ v919,psi919,2) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(14),alpha(16),alpha(15),beta(9),) (\$ v920,psi920,2) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(15),alpha(14),alpha(16),beta(9),) (\$ v921,psi921,2) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(15),alpha(16),alpha(14),beta(9),) (\$ v922,psi922,2) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(16),alpha(14),alpha(15),beta(9),) (\$ v923,psi923,2) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(16),alpha(15),alpha(14),beta(9),) (\$ v924,psi924,2) c psi9 =psi901+psi902+psi903+psi904+psi905+psi906+psi907+psi908+ psi909+psi910+psi911+psi912+psi913+psi914+psi915+psi916+ psi917+psi918+psi919+psi920+psi921+psi922+psi923+psi924 c else psi901 = 0.0D0 psi902 = 0.0D0 psi903 = 0.0D0 psi904 = 0.0D0 psi905 = 0.0D0 psi906 = 0.0D0 psi907 = 0.0D0 psi908 = 0.0D0 psi909 = 0.0D0 psi910 = 0.0D0 psi911 = 0.0D0 psi912 = 0.0D0 psi913 = 0.0D0 psi914 = 0.0D0 psi915 = 0.0D0 psi916 = 0.0D0 psi917 = 0.0D0 psi918 = 0.0D0 psi919 = 0.0D0 psi920 = 0.0D0 psi921 = 0.0D0 psi922 = 0.0D0 psi923 = 0.0D0 psi924 = 0.0D0 end if c c c c c (X) 2diferent alphas:aplha(17),aplha(18) ; 2alpa=0 if(CA(10).NE.0.0D0)then CALL FVi(alpha(17),alpha(18),0.0D0 ,0.0D0 ,beta(10),) (\$ v1001,psi1001,2) CALL FVi(alpha(18),alpha(17),0.0D0 ,0.0D0 ,beta(10),) (\$ v1002,psi1002,2) CALL FVi(alpha(17),0.0D0 ,alpha(18),0.0D0 ,beta(10),) (\$ v1003,psi1003,2) CALL FVi(alpha(18),0.0D0 ,alpha(17),0.0D0 ,beta(10),) (\$ v1004,psi1004,2) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(17),alpha(18),0.0D0 ,beta(10),) (\$ v1005,psi1005,2) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(18),alpha(17),0.0D0 ,beta(10),) (\$ v1006,psi1006,2) CALL FVi(alpha(17),0.0D0 ,0.0D0 ,alpha(18),beta(10),) (\$ v1007,psi1007,2) </pre>	

Abril 16, 2009	PROGRAMA	Pagina 16/28
	<pre> CALL FVi(alpha(18),0.0D0 ,0.0D0 ,alpha(17),beta(10),) (\$ v1008,psi1008,2) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(17),0.0D0 ,alpha(18),beta(10),) (\$ v1009,psi1009,2) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(18),0.0D0 ,alpha(17),beta(10),) (\$ v1010,psi1010,2) CALL FVi(0.0D0 ,0.0D0 ,alpha(17),alpha(18),beta(10),) (\$ v1011,psi1011,2) CALL FVi(0.0D0 ,0.0D0 ,alpha(18),alpha(17),beta(10),) (\$ v1012,psi1012,2) c psi10 =psi1001+psi1002+psi1003+psi1004+psi1005+psi1006+ psi1007+psi1008+psi1009+psi1010+psi1011+psi1012 c else psi1001 = 0.0D0 psi1002 = 0.0D0 psi1003 = 0.0D0 psi1004 = 0.0D0 psi1005 = 0.0D0 psi1006 = 0.0D0 psi1007 = 0.0D0 psi1008 = 0.0D0 psi1009 = 0.0D0 psi1010 = 0.0D0 psi1011 = 0.0D0 psi1012 = 0.0D0 end if c c c (XI) General all alphas diferents alpha(19),alpha(20),alpha(21),alpha(22) if(CA(11).NE.0.0D0)then CALL FVi(alpha(19),alpha(20),alpha(21),alpha(22),beta(11),) (\$ v1101,psi1101,2) CALL FVi(alpha(19),alpha(20),alpha(22),alpha(21),beta(11),) (\$ v1102,psi1102,2) CALL FVi(alpha(19),alpha(21),alpha(20),alpha(22),beta(11),) (\$ v1103,psi1103,2) CALL FVi(alpha(19),alpha(21),alpha(22),alpha(20),beta(11),) (\$ v1104,psi1104,2) CALL FVi(alpha(19),alpha(22),alpha(20),alpha(21),beta(11),) (\$ v1105,psi1105,2) CALL FVi(alpha(19),alpha(22),alpha(21),alpha(20),beta(11),) (\$ v1106,psi1106,2) CALL FVi(alpha(20),alpha(19),alpha(21),alpha(22),beta(11),) (\$ v1107,psi1107,2) CALL FVi(alpha(20),alpha(19),alpha(22),alpha(21),beta(11),) (\$ v1108,psi1108,2) CALL FVi(alpha(20),alpha(21),alpha(19),alpha(22),beta(11),) (\$ v1109,psi1109,2) CALL FVi(alpha(20),alpha(21),alpha(22),alpha(19),beta(11),) (\$ v1110,psi1110,2) CALL FVi(alpha(20),alpha(22),alpha(19),alpha(21),beta(11),) (\$ v1111,psi1111,2) CALL FVi(alpha(20),alpha(22),alpha(21),alpha(19),beta(11),) (\$ v1112,psi1112,2) CALL FVi(alpha(21),alpha(19),alpha(20),alpha(22),beta(11),) (\$ v1113,psi1113,2) CALL FVi(alpha(21),alpha(19),alpha(22),alpha(20),beta(11),) (\$ v1114,psi1114,2) CALL FVi(alpha(21),alpha(20),alpha(19),alpha(22),beta(11),) (\$ v1115,psi1115,2) </pre>	


```

Abril 16, 2009          PROGRAMA          Pagina 19/28
c
c *****
c          DENOMINATOR BEGIN
c *****
c
c SUBROUTINE EVARD(NDIM,XD)
c Time-stamp: <1999-08-12 11:32:35 vieyra>
c
c *****
c One Electron Molecular Ion in a Magnetic Field (N=4 centers)
c *****
c
c This SUBROUTINE calculates the INTEGRAND of the ENERGY NUMERATOR
c Using a linear combination of trial wave functions of the form
c
c Psi = sum_i A_i psi_i
c
c where  psi_i = e^{-phi^{(i)}}
c
c and
c
c phi^{(i)} =
c sum_{j=1}^{N-4} alpha^{(i)}_j r_j + eta^{(i)} B ho^2/4
c
c
c NOTES
c
c -- This program allows to place centers in any position
c -- Uses cylindrical coordinates
c -- Subroutine to be used by the NAG integration routine
c    D01FCF NAG-lib
c
c DOUBLE PRECISION FUNCTION EVARD(NDIM,XD)
c IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
c ...ELECTRON COORDINATES (INTEGRATION VARIABLES)..
c XM(1)=rho_e  XM(2)=z_e
c DIMENSION XD(NDIM)
c ...DISTANCES FROM ELECTRON TO EACH CENTER AND OTHER VARIABLES
c DIMENSION R(4), ZmZi(4)
c ...COMMON BLOCKS WAVE FUNCTIONS PARAMETERS
c COMMON / PARM / B, CA(11), alpha(22), beta(11), RC(4,3), RCij(6),
c $          XM
c COMMON / PARMVI/ Bv, rho_e, rhoe, xnlm2, xnlm3, xnlm4, xm2n3,
c $          xm2n4, xm3n4, zlinv, r2inv, r3inv, r4inv, ABSM,
c $          RR1, RR2, RR3, RR4, Brhoe2, Fac
c ...COMMON BLOCK FOR ABBREVIATIONS
c COMMON / ABBR / B2, SQRB, FCTR
c .. Intrinsic Functions ..
c INTRINSIC          DSQRT, DEXP, DCOS
c external FVi
c
c VARIABLES:
c -----
c Position of centers (COMMON)
c RC(N,3)  first index = center[i] i=1,2,..N=4
c          second index = coordinates (phi[i],rho[i], z[i])
c          (cylindrical coordinates)
c
c Position of electron (integration variables: D01FCF NAG-lib)
c XD(2)   coordinates (rho_e,z_e)
c
c Distances from center[i] to electron:
c R(i), i=1,2,..N=4 (number of centers)

```

```

Dic 14, 04          Programa          Pagina 20/28
c
c Distances among the N=4 centers
c RCij[i] i=1,..6 [1=12, 2=13, 3=14, 4=23, 5=24, 6=34 ]
c
c Energy Denominator (FUNCTION NAME)
c EVARD
c
c Wave functions psi_k
c psik k=1,2,..number of different trial wave functions
c
c EVARD = 0.0D0
c ZERO = 0.1D-10
c NCEN = 4
c Bv = B
c Fac = FCTR
c
c ELECTRON COORDINATES (PARALLEL CONFIGURATION)
c rhoe = XD(1) ! This coordinate is sqrt(B)*rho_e
c Brhoe2 = rhoe*rhoe ! This is B*rho_e**2
c rho_e = rhoe/SQRB
c z_e = XD(2)
c
c ABSOLUTE VALUE OF THE MAGNETIC QUANTUM NUMBER
c ABSM = DABS(XM)
c ABSM2 = 2.0D0*ABSM
c
c -----
c Distances form the electron to the centers: R(IC)
c -----
c
c DO IC=1,NCEN
c ZmZi(IC) = (z_e - RC(IC,3))
c R(IC)=DSQRT( rho_e*rho_e + ZmZi(IC)*ZmZi(IC))
c END DO
c
c RR1 = R(1)
c RR2 = R(2)
c RR3 = R(3)
c RR4 = R(4)
c
c -----
c Distances Among the Centers N=4 => 6 distances RCij(i) i=1,..6
c -----
c
c Trial Wave Functions definition
c -----
c
c (I) "Heitler-London" wave function
c if(CA(1).NE.0.0D0)then
c CALL FVi(alpha(1),alpha(1),alpha(1),alpha(1),beta(1),v1,psil,2)
c else
c v1 = 0.0D0
c psil = 0.0D0
c end if
c
c (II) "Hund-Mulliken" wave function
c if(CA(2).NE.0.0D0)then
c CALL FVi(alpha(2),0.0D0,0.0D0,0.0D0,beta(2),v21,psi21,1)
c CALL FVi(0.0D0,alpha(2),0.0D0,0.0D0,beta(2),v22,psi22,1)
c CALL FVi(0.0D0,0.0D0,alpha(2),0.0D0,beta(2),v23,psi23,1)
c CALL FVi(0.0D0,0.0D0,0.0D0,alpha(2),beta(2),v24,psi24,1)

```

```

Abril 16, 2009          PROGRAMA          Pagina 21/28

      psi2 = psi21 + psi22 + psi23 + psi24
      else
      psi21=0.0D0
      psi22=0.0D0
      psi23=0.0D0
      psi24=0.0D0
      end if
c
c
c (III) " H2+ + p + p " wave function
      if(CA(3).NE.0.0D0)then
      CALL FVi(alpha(3),alpha(3),0.0D0 ,0.0D0 ,beta(3),v31,psi31,1)
      CALL FVi(alpha(3),0.0D0 ,alpha(3),0.0D0 ,beta(3),v32,psi32,1)
      CALL FVi(alpha(3),0.0D0 ,0.0D0 ,alpha(3),beta(3),v33,psi33,1)
      CALL FVi(0.0D0 ,alpha(3),alpha(3),0.0D0 ,beta(3),v34,psi34,1)
      CALL FVi(0.0D0 ,alpha(3),0.0D0 ,alpha(3),beta(3),v35,psi35,1)
      CALL FVi(0.0D0 ,0.0D0 ,alpha(3),alpha(3),beta(3),v36,psi36,1)
      psi3= psi31+psi32+psi33+psi34+psi35+psi36
      else
      psi31=0.0D0
      psi32=0.0D0
      psi33=0.0D0
      psi34=0.0D0
      psi35=0.0D0
      psi36=0.0D0
      end if
c
c
c (IV) " H3+ + p " wave function
      if(CA(4).NE.0.0D0)then
      CALL FVi(alpha(4),alpha(4),alpha(4),0.0D0 ,beta(4),v41,psi41,1)
      CALL FVi(alpha(4),alpha(4),0.0D0 ,alpha(4),beta(4),v42,psi42,1)
      CALL FVi(alpha(4),0.0D0 ,alpha(4),alpha(4),beta(4),v43,psi43,1)
      CALL FVi(0.0D0 ,alpha(4),alpha(4),alpha(4),beta(4),v44,psi44,1)
      psi4= psi41+psi42+psi43+psi44
      else
      psi41=0.0D0
      psi42=0.0D0
      psi43=0.0D0
      psi44=0.0D0
      end if
c
c
c (V) 2 equals alphas = aplha(5); 2 equals alphas = aplha(6)
      if(CA(5).NE.0.0D0)then
      CALL FVi(alpha(5),alpha(6),alpha(6),beta(5),v51,psi51,1)
      CALL FVi(alpha(5),alpha(6),alpha(6),beta(5),v52,psi52,1)
      CALL FVi(alpha(5),alpha(6),alpha(6),alpha(5),beta(5),v53,psi53,1)
      CALL FVi(alpha(6),alpha(5),alpha(5),alpha(6),beta(5),v54,psi54,1)
      CALL FVi(alpha(6),alpha(5),alpha(6),alpha(5),beta(5),v55,psi55,1)
      CALL FVi(alpha(6),alpha(6),alpha(5),alpha(5),beta(5),v56,psi56,1)
      psi5 = psi51 + psi52 + psi53 + psi54 + psi55 + psi56
      else
      psi51 = 0.0D0
      psi52 = 0.0D0
      psi53 = 0.0D0
      psi54 = 0.0D0
      psi55 = 0.0D0
      psi56 = 0.0D0
      end if
c

```

```

Abril 16, 2009          PROGRAMA          Pagina 22/28

c
c (VI) 3 equals alphas = aplha(7); 1 alpha = aplha(8)
      if(CA(6).NE.0.0D0)then
      CALL FVi(alpha(7),alpha(7),alpha(7),alpha(8),beta(6),v61,psi61,1)
      CALL FVi(alpha(7),alpha(7),alpha(8),alpha(7),beta(6),v62,psi62,1)
      CALL FVi(alpha(7),alpha(8),alpha(7),alpha(7),beta(6),v63,psi63,1)
      CALL FVi(alpha(8),alpha(7),alpha(7),alpha(7),beta(6),v64,psi64,1)
      psi6 = psi61 + psi62 + psi63 + psi64
      else
      psi61 = 0.0D0
      psi62 = 0.0D0
      psi63 = 0.0D0
      psi64 = 0.0D0
      end if
c
c
c (VII) 2equals alphas =aplha(9); 1alpha=aplha(10); 1alpha=aplha(11)
      if(CA(7).NE.0.0D0)then
      CALL FVi(alpha(9),alpha(9),alpha(10),alpha(11),beta(7),)
      ($ v701,psi701,1)
      CALL FVi(alpha(9),alpha(10),alpha(9),alpha(11),beta(7),)
      ($ v702,psi702,1)
      CALL FVi(alpha(9),alpha(10),alpha(11),alpha(9),beta(7),)
      ($ v703,psi703,1)
      CALL FVi(alpha(10),alpha(9),alpha(9),alpha(11),beta(7),)
      ($ v704,psi704,1)
      CALL FVi(alpha(10),alpha(9),alpha(11),alpha(9),beta(7),)
      ($ v705,psi705,1)
      CALL FVi(alpha(10),alpha(11),alpha(9),alpha(9),beta(7),)
      ($ v706,psi706,1)
      CALL FVi(alpha(9),alpha(9),alpha(11),alpha(10),beta(7),)
      ($ v707,psi707,1)
      CALL FVi(alpha(9),alpha(11),alpha(9),alpha(10),beta(7),)
      ($ v708,psi708,1)
      CALL FVi(alpha(9),alpha(11),alpha(10),alpha(9),beta(7),)
      ($ v709,psi709,1)
      CALL FVi(alpha(11),alpha(9),alpha(9),alpha(10),beta(7),)
      ($ v710,psi710,1)
      CALL FVi(alpha(11),alpha(9),alpha(10),alpha(9),beta(7),)
      ($ v711,psi711,1)
      CALL FVi(alpha(11),alpha(10),alpha(9),alpha(9),beta(7),)
      ($ v712,psi712,1)
      psi7 = psi701+psi702+psi703+psi704+psi705+psi706+psi707+psi708+
      psi709+psi710+psi711+psi712
      else
      psi701 = 0.0D0
      psi702 = 0.0D0
      psi703 = 0.0D0
      psi704 = 0.0D0
      psi705 = 0.0D0
      psi706 = 0.0D0
      psi707 = 0.0D0
      psi708 = 0.0D0
      psi709 = 0.0D0
      psi710 = 0.0D0
      psi711 = 0.0D0
      psi712 = 0.0D0
      end if
c
c
c (VIII) 2equals alphas =aplha(12); 1alpha=aplha(13); 1alpha=0
      if(CA(8).NE.0.0D0)then
      CALL FVi(alpha(12),alpha(12),alpha(13),0.0D0 ,beta(8),)

```

Abril 16, 2009	PROGRAMA	Pagina 23/28
	<pre> (\$ v801,psi801,1) CALL FVi(alpha(12),alpha(13),alpha(12),0.0D0 ,beta(8),) (\$ v802,psi802,1) CALL FVi(alpha(12),alpha(13),0.0D0 ,alpha(12),beta(8),) (\$ v803,psi803,1) CALL FVi(alpha(13),alpha(12),alpha(12),0.0D0 ,beta(8),) (\$ v804,psi804,1) CALL FVi(alpha(13),alpha(12),0.0D0 ,alpha(12),beta(8),) (\$ v805,psi805,1) CALL FVi(alpha(13),0.0D0 ,alpha(12),alpha(12),beta(8),) (\$ v806,psi806,1) CALL FVi(alpha(12),alpha(12),0.0D0 ,alpha(13),beta(8),) (\$ v807,psi807,1) CALL FVi(alpha(12),0.0D0 ,alpha(12),alpha(13),beta(8),) (\$ v808,psi808,1) CALL FVi(alpha(12),0.0D0 ,alpha(13),alpha(12),beta(8),) (\$ v809,psi809,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(12),alpha(12),alpha(13),beta(8),) (\$ v810,psi810,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(12),alpha(13),alpha(12),beta(8),) (\$ v811,psi811,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(13),alpha(12),alpha(12),beta(8),) (\$ v812,psi812,1) psi8 = psi801+psi802+psi803+psi804+psi805+psi806+psi807+psi808+ psi809+psi810+psi811+psi812) else psi801 = 0.0D0 psi802 = 0.0D0 psi803 = 0.0D0 psi804 = 0.0D0 psi805 = 0.0D0 psi806 = 0.0D0 psi807 = 0.0D0 psi808 = 0.0D0 psi809 = 0.0D0 psi810 = 0.0D0 psi811 = 0.0D0 psi812 = 0.0D0 end if c c (IX) 3diferent alphas:alpha(14),alpha(15),alpha(16) ; 1alpha=0 if(CA(9).NE.0.0D0)then CALL FVi(alpha(14),alpha(15),alpha(16),0.0D0 ,beta(9),) (\$ v901,psi901,1) CALL FVi(alpha(14),alpha(16),alpha(15),0.0D0 ,beta(9),) (\$ v902,psi902,1) CALL FVi(alpha(15),alpha(14),alpha(16),0.0D0 ,beta(9),) (\$ v903,psi903,1) CALL FVi(alpha(15),alpha(16),alpha(14),0.0D0 ,beta(9),) (\$ v904,psi904,1) CALL FVi(alpha(16),alpha(14),alpha(15),0.0D0 ,beta(9),) (\$ v905,psi905,1) CALL FVi(alpha(16),alpha(15),alpha(14),0.0D0 ,beta(9),) (\$ v906,psi906,1) CALL FVi(alpha(14),alpha(15),0.0D0 ,alpha(16),beta(9),) (\$ v907,psi907,1) CALL FVi(alpha(14),alpha(16),0.0D0 ,alpha(15),beta(9),) (\$ v908,psi908,1) CALL FVi(alpha(15),alpha(14),0.0D0 ,alpha(16),beta(9),) (\$ v909,psi909,1) CALL FVi(alpha(15),alpha(16),0.0D0 ,alpha(14),beta(9),) (\$ v910,psi910,1) </pre>	

Abril 16, 2009	PROGRAMA	Pagina 24/28
	<pre> CALL FVi(alpha(16),alpha(14),0.0D0 ,alpha(15),beta(9),) (\$ v911,psi911,1) CALL FVi(alpha(16),alpha(15),0.0D0 ,alpha(14),beta(9),) (\$ v912,psi912,1) CALL FVi(alpha(14),0.0D0 ,alpha(15),alpha(16),beta(9),) (\$ v913,psi913,1) CALL FVi(alpha(14),0.0D0 ,alpha(16),alpha(15),beta(9),) (\$ v914,psi914,1) CALL FVi(alpha(15),0.0D0 ,alpha(14),alpha(16),beta(9),) (\$ v915,psi915,1) CALL FVi(alpha(15),0.0D0 ,alpha(16),alpha(14),beta(9),) (\$ v916,psi916,1) CALL FVi(alpha(16),0.0D0 ,alpha(14),alpha(15),beta(9),) (\$ v917,psi917,1) CALL FVi(alpha(16),0.0D0 ,alpha(15),alpha(14),beta(9),) (\$ v918,psi918,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(14),alpha(15),alpha(16),beta(9),) (\$ v919,psi919,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(14),alpha(16),alpha(15),beta(9),) (\$ v920,psi920,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(15),alpha(14),alpha(16),beta(9),) (\$ v921,psi921,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(15),alpha(16),alpha(14),beta(9),) (\$ v922,psi922,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(16),alpha(14),alpha(15),beta(9),) (\$ v923,psi923,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(16),alpha(15),alpha(14),beta(9),) (\$ v924,psi924,1) c psi9 =psi901+psi902+psi903+psi904+psi905+psi906+psi907+psi908+ psi909+psi910+psi911+psi912+psi913+psi914+psi915+psi916+ psi917+psi918+psi919+psi920+psi921+psi922+psi923+psi924 c else psi901 = 0.0D0 psi902 = 0.0D0 psi903 = 0.0D0 psi904 = 0.0D0 psi905 = 0.0D0 psi906 = 0.0D0 psi907 = 0.0D0 psi908 = 0.0D0 psi909 = 0.0D0 psi910 = 0.0D0 psi911 = 0.0D0 psi912 = 0.0D0 psi913 = 0.0D0 psi914 = 0.0D0 psi915 = 0.0D0 psi916 = 0.0D0 psi917 = 0.0D0 psi918 = 0.0D0 psi919 = 0.0D0 psi920 = 0.0D0 psi921 = 0.0D0 psi922 = 0.0D0 psi923 = 0.0D0 psi924 = 0.0D0 end if c c c </pre>	

Abril 16, 2009	PROGRAMA	Pagina 25/28
<pre> c c (X) 2diferent alphas:aplha(17),aplha(18) ; 2alpha=0 if(CA10).NE.0.0D0)then CALL FVi(alpha(17),alpha(18),0.0D0 ,0.0D0 ,beta(10),) (\$ v1001,psil001,1) CALL FVi(alpha(18),alpha(17),0.0D0 ,0.0D0 ,beta(10),) (\$ v1002,psil002,1) CALL FVi(alpha(17),0.0D0 ,alpha(18),0.0D0 ,beta(10),) (\$ v1003,psil003,1) CALL FVi(alpha(18),0.0D0 ,alpha(17),0.0D0 ,beta(10),) (\$ v1004,psil004,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(17),alpha(18),0.0D0 ,beta(10),) (\$ v1005,psil005,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(18),alpha(17),0.0D0 ,beta(10),) (\$ v1006,psil006,1) CALL FVi(alpha(17),0.0D0 ,0.0D0 ,alpha(18),beta(10),) (\$ v1007,psil007,1) CALL FVi(alpha(18),0.0D0 ,0.0D0 ,alpha(17),beta(10),) (\$ v1008,psil008,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(17),0.0D0 ,alpha(18),beta(10),) (\$ v1009,psil009,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(18),0.0D0 ,alpha(17),beta(10),) (\$ v1010,psil010,1) CALL FVi(0.0D0 ,0.0D0 ,alpha(17),alpha(18),beta(10),) (\$ v1011,psil011,1) CALL FVi(0.0D0 ,alpha(18),alpha(17),beta(10),) (\$ v1012,psil012,1) c psi10 =psi1001+psi1002+psi1003+psi1004+psi1005+psi1006+ psi1007+psi1008+psi1009+psi1010+psi1011+psi1012 c else psi1001 = 0.0D0 psi1002 = 0.0D0 psi1003 = 0.0D0 psi1004 = 0.0D0 psi1005 = 0.0D0 psi1006 = 0.0D0 psi1007 = 0.0D0 psi1008 = 0.0D0 psi1009 = 0.0D0 psi1010 = 0.0D0 psi1011 = 0.0D0 psi1012 = 0.0D0 end if c c (XI) General all alphas diferents alpha(19),alpha(20),alpha(21),alpha(22) if(CA11).NE.0.0D0)then CALL FVi(alpha(19),alpha(20),alpha(21),alpha(22),beta(11),) (\$ v1101,psil101,1) CALL FVi(alpha(19),alpha(20),alpha(22),alpha(21),beta(11),) (\$ v1102,psil102,1) CALL FVi(alpha(19),alpha(21),alpha(20),alpha(22),beta(11),) (\$ v1103,psil103,1) CALL FVi(alpha(19),alpha(21),alpha(22),alpha(20),beta(11),) (\$ v1104,psil104,1) CALL FVi(alpha(19),alpha(22),alpha(20),alpha(21),beta(11),) (\$ v1105,psil105,1) CALL FVi(alpha(19),alpha(22),alpha(21),alpha(20),beta(11),) (\$ v1106,psil106,1) CALL FVi(alpha(20),alpha(19),alpha(21),alpha(22),beta(11),) (\$ v1107,psil107,1) </pre>		

Abril, 2009	PROGRAMA	Pagina 26/28
<pre> CALL FVi(alpha(20),alpha(19),alpha(22),alpha(21),beta(11),) (\$ v1108,psil108,1) CALL FVi(alpha(20),alpha(21),alpha(19),alpha(22),beta(11),) (\$ v1109,psil109,1) CALL FVi(alpha(20),alpha(21),alpha(22),alpha(19),beta(11),) (\$ v1110,psil110,1) CALL FVi(alpha(20),alpha(22),alpha(19),alpha(21),beta(11),) (\$ v1111,psil111,1) CALL FVi(alpha(20),alpha(22),alpha(21),alpha(19),beta(11),) (\$ v1112,psil112,1) CALL FVi(alpha(21),alpha(19),alpha(20),alpha(22),beta(11),) (\$ v1113,psil113,1) CALL FVi(alpha(21),alpha(19),alpha(22),alpha(20),beta(11),) (\$ v1114,psil114,1) CALL FVi(alpha(21),alpha(20),alpha(19),alpha(22),beta(11),) (\$ v1115,psil115,1) CALL FVi(alpha(21),alpha(20),alpha(22),alpha(19),beta(11),) (\$ v1116,psil116,1) CALL FVi(alpha(21),alpha(22),alpha(19),alpha(20),beta(11),) (\$ v1117,psil117,1) CALL FVi(alpha(21),alpha(22),alpha(20),alpha(19),beta(11),) (\$ v1118,psil118,1) CALL FVi(alpha(22),alpha(19),alpha(20),alpha(21),beta(11),) (\$ v1119,psil119,1) CALL FVi(alpha(22),alpha(19),alpha(21),alpha(20),beta(11),) (\$ v1120,psil120,1) CALL FVi(alpha(22),alpha(20),alpha(19),alpha(21),beta(11),) (\$ v1121,psil121,1) CALL FVi(alpha(22),alpha(20),alpha(21),alpha(19),beta(11),) (\$ v1122,psil122,1) CALL FVi(alpha(22),alpha(21),alpha(19),alpha(20),beta(11),) (\$ v1123,psil123,1) CALL FVi(alpha(22),alpha(21),alpha(20),alpha(19),beta(11),) (\$ v1124,psil124,1) c psi11 =psi1101+psi1102+psi1103+psi1104+psi1105+psi1106+ psi1107+psi1108+psi1109+psi1110+psi1111+psi1112+ psi1113+psi1114+psi1115+psi1116+psi1117+psi1118+ psi1119+psi1120+psi1121+psi1122+psi1123+psi1124 c else psi1101 = 0.0D0 psi1102 = 0.0D0 psi1103 = 0.0D0 psi1104 = 0.0D0 psi1105 = 0.0D0 psi1106 = 0.0D0 psi1107 = 0.0D0 psi1108 = 0.0D0 psi1109 = 0.0D0 psi1110 = 0.0D0 psi1111 = 0.0D0 psi1112 = 0.0D0 psi1113 = 0.0D0 psi1114 = 0.0D0 psi1115 = 0.0D0 psi1116 = 0.0D0 psi1117 = 0.0D0 psi1118 = 0.0D0 psi1119 = 0.0D0 psi1120 = 0.0D0 psi1121 = 0.0D0 psi1122 = 0.0D0 </pre>		

Apéndice C

Unidades Atómicas

Actualmente es común encontrar que en muchas áreas de la ciencia e ingeniería se recurre al SI (sistema internacional de medidas) al momento de definir las unidades. En este sistema, las unidades básicas para la longitud, masa, tiempo y carga, son el metro, kilogramo, segundo y ampére respectivamente. Sin embargo, algunas veces resulta necesario y conveniente definir algunas otras unidades para las magnitudes básicas, recomendándose que los valores de unidades derivadas se calculen en el SI y este valor sea el que se tome como unidad en el sistema definido. Veamos por ejemplo que la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, considerando al protón como infinitamente pesado tiene la forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \Psi = E\Psi, \quad (\text{C.1})$$

en la cual,

$$\begin{aligned} m_e &= 9.109553 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ e &= 1.60210 \times 10^{-19} \text{ C} \\ \hbar &= 1.05459 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \\ \epsilon_0 &= 8.854187817 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J} \cdot \text{m} \end{aligned}$$

son la masa del electrón, carga del electrón, la constante de Planck dividida por 2π y la permitividad del vacío respectivamente, todas tomadas en el SI. Resultando engorroso al momento de hacer manipulaciones algebraicas y cálculos, el tener tantas constantes y de magnitud tan pequeña. Por ello es que al estudiar sistemas atómicos y moleculares, resulta conveniente trabajar en el llamado sistema de unidades atómicas (a.u. por sus siglas en inglés), en el cual $m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$, resultando con ello que el radio de Bohr $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 1$, y el doble de la energía del estado base del átomo de hidrógeno $E_0 = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2} = -\frac{1}{2}$, se tomen como unidades atómicas de distancia y energía respectivamente (esta última denominada Hartree). Por lo que se tiene que en el sistema de unidades atómicas, las unidades básicas son

$$\begin{aligned}
 m_e &\equiv 1 \text{ a.u. de masa} \\
 e &\equiv 1 \text{ a.u. de carga} \\
 \hbar &\equiv 1 \text{ a.u. de momento angular} \\
 4\pi\epsilon_0 &\equiv 1 \text{ a.u. de permitividad} \\
 a_0 &\equiv 1 \text{ a.u. de longitud} \\
 2E_0 &\equiv - \text{ a.u. de energía} = -\text{hartree}
 \end{aligned}$$

Así en el sistema de unidades atómicas, la ecuación (C.1) toma la forma

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r} \right\} \Psi = E\Psi. \quad (\text{C.2})$$

Resultando aun mas simple si (C.2) se multiplica por dos, con lo cual se obtiene

$$\left\{ -\Delta - \frac{2}{r} \right\} \Psi = 2E\Psi. \quad (\text{C.3})$$

y la energía ahora se ve multiplicada por un factor de dos, a la cual se le denomina Rydberg. Teniéndose que 1 hartree = 2 Rydbergs. Veamos algunos valores en este sistema de unidades. Por ejemplo la masa del protón (1.6726×10^{-27} kg) en unidades atómicas resulta ser de 1836.15 a.u. .Y como la constante de estructura fina en el sistema *MKS* es $\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c}$, resulta que la velocidad de la luz en el sistema de unidades atómicas es $\alpha^{-1} = 137.0359895$.

A continuación se muestran valores numéricos de algunas cantidades en unidades atómicas.¹

Cantidad	Unidad	Valor
Longitud	a_0	0.529177×10^{-10} m
Masa	m_e	0.910938×10^{-30} kg
Tiempo	$\frac{\hbar}{E_h}$	2.418884×10^{-17} s
Velocidad	v_B	2.187691×10^6 m/s
Energía	E_h	4.359748×10^{-18} J
Campo Eléctrico	$\frac{E_h}{ea_0}$	0.514220×10^{12} V/m
Campo Magnético	$\frac{E_h}{ea_0ac}$	2.350518×10^5 tesla
		2.350518×10^9 Gauss

¹Es importante remarcar que el valor numérico que corresponde a estas cantidades, se evalúa en el sistema *MKS* con todas las cantidades allí presentes, y este es el valor que se toma en unidades atómicas. Así por ejemplo el radio de Bohr en unidades atómicas resulta de calcular a_0 en el sistema *MKS*, es decir $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529177 \times 10^{-10}$ m.

Referencias

- [1] MAGNET LAB, National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University.
- [2] C.Kouveliotou, R.C. Duncan, C. Thompson, *Magnetars*, Scientific American (2003) 34-41.
- [3] M.A. Liberman and B. Johansson, *Properties of matter in ultrahigh magnetic fields and the structure of the surface of neutron stars*, Soviet Phys. - Usp. Fiz. Nauk 165, 121 (1995).
- [4] D. Lai, *Matter in strong magnetic fields*, Rev. Mod. Phys. 73, 629 (2001).
- [5] B.B.Kadomtsev, V.S. Kudryavtsev, *Molecules in an ultrastrong magnetic field*, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. [Sov. Phys. JETP Lett.] 13 (1) (1971) 15-19.
- [6] M. Ruderman, *Matter in superstrong magnetic fields: The surface of a neutron star*, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1306-1308.
- [7] Pavlov G.G., Shibano Yu.A., Zavlin V.E., Meyer R.D., 1995, in *The Lives of Neutron Stars*, eds. A. Alpar, U. Kilizoglu & J. van Paradijs (Dordrecht: Kluwer), p.71
- [8] A. V. Turbina, J.C. López Vieyra, *A hydrogenic molecular atmosphere of a neutron star*, Mod. Phys. Lett. A 19 (2004) 1919-1923.
- [9] J.C. López Vieyra, A. Turbina, *One-electron systems in a strong magnetic field*, Phys. Rev. A 62 (2000) 022510.
- [10] Robert C. Duncan, *Physics in Ultra-strong Magnetic Fields*, arXiv:astro-ph/0002442 (2000).

-
- [11] A.V. Turbiner and J.C. López Vieyra, *One-electron Molecular System in a Strong Magnetic Field*, Phys. Repts. 424, 309 (2006).
- [12] A. V. Turbiner, J.C. López Vieyra and N. L. Guevara, *Charged Hydrogenic, Helium and Helium-Hydrogenic Molecular Chains in a strong magnetic field*, (2009) unpublished.
- [13] A.V. Turbiner, Doctor of Sciences Thesis, ITEP, Moscow, 1989 (unpublished) *Analytic Methods in Strong Coupling Regime (large perturbation) in Quantum Mechanics*.
- [14] A.V. Turbiner, A.B.Kaidalov and J.C. López Vieyra, *Invited contribution to Czechoslovak Chemical Communications to a Special Issue in honor of Professor Josef Paldus* .
- [15] A.V. Turbiner, N.L. Guevara and J.C. López Vieyra, *The Ion H_3^+ in a Strong Magnetic Field Linear Configuration* , Astrophysics and Space Science 308, 497-501 (2007), *The H_3^+ molecular ion in a magnetic field: linear parallel configuration* , Phys. Rev. A75, 053408 (2007).
- [16] , H. O. Pilon, *El ion molecular exótico H_4^{3+} en un campo magnético intenso*, (2005) Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UNAM, México