



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
(INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES)

Sistemas atómicos y moleculares super-cargados
de un electrón
en un campo magnético intenso

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)
P R E S E N T A :
HORACIO OLIVARES PILÓN

TUTOR: DR. ALEXANDER TURBINER ROSENBAUM

COMITÉ TUTORAL: DR. JUAN CARLOS LÓPEZ VIEYRA
DR. DANY PIERRE PAGE ROLLINET

23 de junio de 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero y profundo agradecimiento al Profesor Alexander Turbiner Rosenbaum por haber sido mi tutor durante mis estudios de posgrado en la Universidad Nacional Autónoma de México. Por su apoyo y confianza, así como por todo el tiempo que ha dedicado en seminarios, clases y discusiones de las cuales sin duda he aprendido muchísimo. Por haber propuesto el tema y dirigido esta Tesis. Por todo lo aprendido, tanto académicamente como de manera personal. Gracias.

A los miembros del sínodo; por sus comentarios y sugerencias que sin duda mejoraron el contenido de la Tesis:

- ‡ Dr. Alexander Turbiner Rosenbaum
- ‡ Dr. Dany Pierre Page Rollinet
- ‡ Dr. Daniel Baye
- ‡ Dr. José Julio Emilio Herrera Velázquez
- ‡ Dr. Eugenio Ley Koo
- ‡ Dr. Julio Javier Martinell Benito
- ‡ Dr. Juan Carlos López Vieyra

Al Profesor Daniel Baye (Departamento de Física Nuclear Teórica y Física Matemática) por las valiosas discusiones acerca del método de malla de Lagrange y la calurosa hospitalidad brindada durante las estancias realizadas en la Universidad Libre de Bruselas.

Agradezco al Dr. Juan Carlos López Vieyra por su apoyo, interés, discusiones y consejos acerca de éste y otros temas en todo el transcurso de los estudios de posgrado. Sin duda fueron de gran ayuda.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Ciencias Nucleares por la hospitalidad brindada durante los años en los cuales realice mis estudios tanto de licenciatura como los de posgrado.

A mis padres Celso Nazario Olivares Madrid y Agustina Pílon Montiel por todo el cariño y el apoyo incondicional brindado en todo el transcurso de mi vida. Sin su guía esto no hubiese sido posible. Muchas gracias. A mis hermanos Rocio, Celso y Verónica por los excelentes momentos que he vivido junto a ellos. Por su puesto a Dafne, Jorge y a toda mi familia.

Gracias a Hector, Paul e Isela por lo mucho que aprendí con ellos. A Grace por mostrarme un punto de vista diferente de la vida.

Agradezco el apoyo económico brindado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología -CONACyT- durante los estudios de posgrado. Al apoyo brindado mediante la asignación de la beca mixta -CONACyT- y al Fonds de la Recherche Scientifique -FNRS- para la realización de las estancias en el Departamento de Física Nuclear Teórica y Física Matemática de la Universidad Libre de Bruselas.

Resumen

En la Tesis se realizó un estudio de sistemas atómico-moleculares de un electrón en presencia de un campo magnético intenso $B \leq 10^7$ a.u. dentro del marco de la teoría cuántica no-relativista. Se consideró la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero (núcleos infinitamente masivos) y la configuración paralela (eje molecular paralelo a la línea del campo magnético). La Tesis consta de dos partes principales:

Parte I

Se predice la existencia de iones atómico-moleculares de uno y dos núcleos con contenido de litio ($Z = 3$) y un electrón. Específicamente se estudió el estado base ligado de los iones (li, e) , (li, li, e) , (li, α, e) y (li, p, e) . Para ello, se utilizaron dos métodos los cuales se complementan uno al otro: el *método variacional* y el “*método de malla de Lagrange*”. Se demuestra que los sistemas moleculares LiH^{3+} , LiHe^{4+} y Li_2^{5+} pueden existir para campos magnéticos intensos $B \gtrsim 10^4$ a.u. y que el ion Li_2^{5+} puede llegar a ser estable para campos magnéticos típicos de los magnetares ($B \sim 10^6$ a.u.).

Parte II

Se establece la existencia de la cadena hidrogenoide H_4^{3+} en el marco del método variacional. Se considera el estado base $1\sigma_g$ el cual puede estar presente de manera metaestable para campos magnéticos $B \gtrsim 250$ a.u. y llega a ser estable ante un decaimiento $\text{H}_4^{3+} \rightarrow \text{H}_2^+ + 2p$ para $B \gtrsim 5 \times 10^5$ a.u.

Summary

There are studied the one-electron atomic and molecular ions in a presence of a strong magnetic field $B \leq 10^7$ a.u. in a non-relativistic framework. It is employed the Born-Oppenheimer approximation of zero order (infinitely massive nuclei) in the parallel configuration (molecular axis is parallel to the magnetic field). The present work is divided in two parts:

Part I

The existence of one-electron Li-containing ($Z = 3$) atomic and molecular ions with one and two nuclei are predicted. Specifically, we consider the ground state for the ions (li, e) , (li, li, e) , (li, α, e) and (li, p, e) . The variational and Lagrange-mesh methods are developed and employed in complement to each other. It is demonstrated that the molecular systems LiH^{3+} , LiHe^{4+} and Li_2^{5+} can exist for strong magnetic fields $B \gtrsim 10^4$ a.u., and Li_2^{5+} can even be stable at magnetic fields typical of magnetars ($B \sim 10^6$ a.u.).

Part II

The existence of the hydrogen chain H_4^{3+} is established in the framework of the variational method. It is considered the ground state $1\sigma_g$. This system can be present for a strong magnetic fields $B \gtrsim 250$ a.u. in a metastable state and become stable towards the decay $\text{H}_4^{3+} \rightarrow \text{H}_2^+ + 2p$ for $B \gtrsim 5 \times 10^5$ a.u.

Índice

Agradecimientos	III
Resumen	VII
Introducción	1

Parte I

Sistemas de un electrón con contenido de Litio en un campo magnético	7
1. Iones Li^{2+} , LiH^{3+} , LiHe^{4+} y Li_2^{5+}	7
1.1. El hamiltoniano	8
2. Métodos	11
2.1. El método variacional	11
2.1.1. La energía variacional	13
2.1.2. La energía de amarre	13
2.1.3. Las funciones de prueba	14
2.1.4. El ion atómico Li^{2+}	15
2.1.5. El ion molecular Li_2^{5+}	15
2.1.6. Los iones moleculares LiH^{3+} y LiHe^{4+}	16
2.2. El método de malla de Lagrange	17
2.2.1. Formulación	17
2.2.2. Caso cuántico	19

2.2.3.	Ejemplo 1D	20
2.2.4.	Las funciones de Lagrange $f_i(x)$	21
2.2.5.	El método de malla en 2D	24
3.	Resultados	29
3.1.	El ion atómico Li^{2+}	30
3.2.	El ion molecular Li_2^{5+}	31
3.3.	El ion molecular LiHe^{4+}	36
3.4.	El ion molecular LiH^{3+}	41
	Discusión	47
Parte II		
	El ion molecular exótico H_4^{3+} en un campo magnético	53
1.	El ion H_4^{3+}	53
1.1.	El hamiltoniano	54
1.2.	El método variacional	55
1.2.1.	La función de prueba	55
1.2.2.	Rotación de Norma	56
1.3.	La función de prueba del estado base: Ψ_{p_0}	58
2.	Resultados	61
2.1.	El estado base $1\sigma_g$	61
2.2.	El estado excitado $1\pi_u$	66
	Discusión	69
	Conclusión	71
1.	Sistemas con contenido de litio	71
2.	La cadena hidrogenoide H_4^{3+}	72
3.	Transiciones radiativas	73

Apéndices	77
A. Interpolación polinomial de Lagrange	77
B. Cuadratura Gaussiana	79
C. Las funciones de Lagrange	81
C.1. Base de Laguerre $L_N(x)$	81
C.2. Base de Legendre $P_N(x)$	82
D. Elementos de matriz $T_{ij'j'}$	85
D.1. Elementos $\langle f_i T_\xi f_{i'} \rangle$	85
D.2. Elementos $\langle g_i T_\eta g_{i'} \rangle$	86

Introducción

En 1931, un año antes que J. Chadwick anunciara el descubrimiento del neutrón, L. Landau propuso la existencia de estrellas altamente compactas: “*la densidad de la materia llega a ser tan grande que los núcleos atómicos están en contacto cercano formando un núcleo gigante*” [1]. A partir de entonces, trabajos teóricos fueron desarrollados tratando de describir las ecuaciones de estado de tales cuerpos. Con toda una base teórica, se encaminó un gran esfuerzo en la búsqueda de candidatos para las estrellas de neutrones [2]. No fue sino hasta 1967 que A. Hewish y J. Bell [3] estudiando centelleos de fuentes de radio se encontraron con un objeto el cual emitía pulsos de periodo muy estable: 1.3373012 s. Esta fue la primera estrella de neutrones descubierta. Hoy llamada PSR B1919+21. Este descubrimiento hizo que una gran cantidad de esfuerzos fueran dirigidos al estudio de estos objetos tan exóticos. Sus radios típicos están entre 5 – 15 Km y su masa es del orden de 1.5 veces la masa solar, por lo que resultan ser extremadamente densos, comparable y aun mayor que la densidad nuclear. La temperatura en su superficie alcanza valores entre $10^5 - 10^6$ K ($\sim 8.617 - 86.17$ eV)¹ y presentan una atmósfera muy delgada: unos 10 cm en estrellas de neutrones calientes ($\sim 3 \times 10^6$ K) a unos cuantos milímetros en una fría ($\sim 3 \times 10^5$ K). Una característica muy importante, es el valor de la intensidad del campo magnético B , el cual toma valores de entre $10^{12} - 10^{13}$ Gauss. No obstante, existen algunas estrellas de neutrones jóvenes que presentan campos magnéticos de hasta 10^{16} Gauss las cuales son conocidas como magnetares. Siguiendo los modelos contemporáneos de creación de estrellas de neutrones, la atmósfera debe estar compuesta por electrones y algunas partículas pesadas como protones, partículas α , núcleos de litio, carbono, oxígeno, etc. Ante tales condiciones, resulta natural preguntarse si es posible que nuevos sistemas atómicos y/o moleculares pudieran tener estados ligados que bajo condiciones de campo cero no sería posible. Eventualmente, estudios de sistemas atómico-moleculares en presencia de campos

¹1 eV=1.1604505×10⁴ K

magnéticos intensos, podrán darnos información más precisa sobre el contenido de la atmósfera de las estrellas de neutrones.

El descubrimiento de intensidades de campos magnéticos super-intensos abrió el campo de estudio de sistemas atómicos y moleculares en medios tan extremos. De los trabajos pioneros de B. B. Kadomstev y V. S. Kudrayavstev [4] y M. A. Ruderman [5] acerca de la predicción cualitativa y de A. V. Turbiner *et al* [6] como el primer análisis cuantitativo de la posible existencia del sistema molecular exótico H_3^{2+} para $B \gtrsim 10^{11}$ Gauss, al día de hoy, gran cantidad de trabajos han sido desarrollados en esta dirección. Recientemente, en el año 2002, las mediciones del observatorio espacial de rayos X Chandra indicaron por primera vez la presencia de dos líneas de absorción en 0.7 keV y 1.4 keV en el espectro de la estrella de neutrones 1E1207.4-5209 [7]. Una explicación sobre el origen de tales líneas, es la presencia de sistemas exóticos de un solo electrón² como H_2^+ , H_3^{2+} , He^+ , HeH^{2+} y He_2^{3+} en la atmósfera de dicha estrella (ver [9] y [10]).

Al considerar una partícula de carga e y masa m_e en presencia de un campo magnético B , esta describe una órbita circular con frecuencia $\omega_c = eB/m_e c$ (frecuencia ciclotrónica) en la dirección perpendicular al campo. El tamaño de la órbita está determinado por el radio de Larmor $\rho_L = p_\perp c/eB$, donde p_\perp es la componente transversal del momento de la partícula. Desde el punto de vista cuántico estas "órbitas" corresponden a los niveles de Landau [11] cuya separación es $\hbar\omega_c \approx 11.5768 B_{12} \text{ keV}$. B_{12} es el valor de la intensidad del campo magnético en unidades de 10^{12} G , *i.e.* $B_{12} \equiv B/10^{12} \text{ G}$. El radio de Larmor resulta $\rho = \sqrt{\hbar c/eB} \approx 2.5656 \times 10^{-10} B_{12}^{-1} \text{ cm}$. Si comparamos con el radio de Bohr $a_0 \approx 5.2918 \times 10^{-9} \text{ cm}$, vemos que para valores típicos de campo magnético en las estrellas de neutrones, $B_{12} = 1$, el orbital de Landau más bajo es menor que el radio de Bohr $a_0/\rho \approx 20$. Debido a este fuerte confinamiento en la dirección transversal, los sistemas atómicos se ven fuertemente deformados, adquiriendo una forma alargada en la dirección del campo magnético. Para el caso límite de 10^{16} Gauss , $a_0/\rho \approx 2 \times 10^5$.

Para sistemas de un solo electrón en condiciones de campo tan intenso, la fuerza de Lorentz es la responsable de la dinámica del electrón en la dirección transversal al campo (orbitales de Landau). A diferencia del caso de campos magnéticos débiles en donde el efecto Zeeman se trata como una perturbación, en el régimen de campos intensos, la interacción Coulombiana en la dirección transversal, es la que se considera como una perturbación. No obstante, la componente paralela a la dirección del campo magnético de la interacción Coulombiana, es la responsable del confinamiento y descripción del movimiento electrónico en esta dirección, así como de la creación de enlaces covalentes con otros átomos dando origen a la formación

²Un análisis detallado de los iones moleculares con un solo electrón en campos magnéticos se presenta en el artículo de revisión [8].

de cadenas moleculares.

En efecto, estudios precisos realizados recientemente indican la posible existencia de toda una variedad de cadenas moleculares de un electrón en presencia de campos magnéticos intensos: H_2^+ , H_3^{2+} , H_4^{3+} , H_5^{4+} , ... [12].

Para tener una primera idea sobre el comportamiento de los sistemas en campos magnéticos muy intensos podemos ver que para $B \in (10^{12} - 10^{16})$ Gauss, la razón $a_0/\rho \in (20 - 2 \times 10^5)$, por lo cual, podemos considerar al sistema como unidimensional. Tomemos por ejemplo, el caso de la molécula más simple: un electrón y dos núcleos de carga Z cuyo eje esta alineado al campo magnético B . Un modelo clásico simplificado consiste en colocar al electrón en el punto intermedio entre los núcleos cargados los cuales están separados por una distancia R . La energía Coulombiana de esta configuración es

$$E_C = -\frac{4Z}{R} + \frac{Z^2}{R}.$$

Un estado ligado esta caracterizado por tener energía menor que cero $E_C < 0$. Esta condición se cumple si $Z < 4$. Por ello, parece posible que sistemas de un electrón y dos núcleos cargados, uno de ellos con $Z = 3$, puedan existir en presencia de campos magnéticos intensos.

Así pues, en esta tesis se realiza un estudio en el dominio no relativista del estado base de sistemas exóticos de dos núcleos y un solo electrón en presencia de un campo magnético intenso $B \leq 10^{16}$ Gauss. Uno de los núcleos corresponde al núcleo de un átomo de litio ($Z = 3$) mientras que el otro es un núcleo litio, helio o hidrógeno ($Z = 3, 2, 1$). Se considera la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero, es decir consideramos a los núcleos como infinitamente masivos.

Generalidades

Al trabajar con sistemas atómicos y/o moleculares conviene utilizar unidades que resulten más adecuadas. En nuestro caso, estas son las *unidades atómicas*. En este sistema de unidades el radio de Bohr a_0 , la constante de Planck reducida \hbar , la carga e y masa del electrón m_e son todas iguales a la unidad: $a_0 = \hbar = e = m_e = 1$. La unidad para intensidades de campo magnético es $B_0 = 2.3505 \times 10^9$ Gauss³, la cual se obtiene al igualar el tamaño de la órbita de un electrón en presencia de un campo magnético (orbital de Landau) con el radio de Bohr a_0 . Es común, sin embargo, considerar a la unidad B_0 como

$$B_0 = 2.35 \times 10^9 \text{ Gauss} = 1 \text{ a.u.}$$

³Para este valor del campo magnético B_0 , la intensidad del campo del electrón es comparable al campo interno del átomo de hidrógeno.

Esta es la unidad que adoptaremos. Abreviada como u.a. (unidades atómicas), en todo el texto nos referiremos a estas como a.u. por “atomic units”.

A pesar de estar considerando intensidades de campos magnéticos de hasta 10^7 a.u. aún estamos dentro del régimen de la teoría no-relativista donde la ecuación de Schrödinger sigue siendo válida. En una primera aproximación, al considerar un sistema hidrogenoide en presencia de un campo magnético intenso, es posible separar el movimiento electrónico en una componente transversal y una paralela a la dirección de B . Siguiendo el análisis presentado por Duncan [13], un electrón en un campo magnético llega a ser relativista solo para valores de campo magnético de $B \approx 10^{22}$ a.u., extremadamente lejos de los campos más intensos encontrados en los magnetares y en el universo. Del mismo modo, el movimiento electrónico longitudinal resulta aun no-relativista para $B \leq 10^7$ a.u.

De manera general, el contenido de esta tesis esta dividida en una introducción, dos partes principales, una conclusión general y una sección final de cuatro apéndices. En la primera parte se consideran los sistemas atómico-moleculares de un solo electrón con contenido de litio y consta de tres capítulos y una discusión. Los principales resultados están publicados en el artículo I [14]. En la segunda parte se considera el estudio de la cadena hidrogenoide H_4^{3+} y consta de dos capítulos y una discusión. Algunos resultados están publicados en el artículo II [15, 16]. En ambas partes, el rango de campos magnéticos considerados es de $B \leq 10^7$ a.u.

I.- H Olivares-Pilón, D Baye, A V Turbiner and J C López Vieyra, *One-electron atomic molecular ions containing lithium in a strong magnetic field*, *Journal of Physics B* **43** (2010) 065702

II.- H Olivares Pilón, *El ion molecular exótico H_4^{3+} en un campo magnético intenso*, *Revista Mexicana de Física* **52** (2006) 178-184

Parte I

Sistemas de un electrón con contenido de Litio en un campo magnético

Iones Li^{2+} , LiH^{3+} , LiHe^{4+} y Li_2^{5+}

Al colocar un sistema atómico o molecular en presencia de un campo magnético la nube electrónica del sistema resulta elongada en la dirección del campo [8]. La dirección transversal se comprime de 20 a 2×10^5 con respecto al radio de Bohr a_0 para $B \in (10^3 - 10^7)$ a.u. Así, para campos magnéticos intensos, una imagen electrostática de este sistema consiste en suponer al sistema como unidimensional. Tomemos por ejemplo el caso de un electrón y dos núcleos de carga Z_1 y Z_2 separados por una distancia R cuyo eje esta alineado en la dirección del campo magnético. En el modelo electrostático colocamos al electrón en un punto intermedio entre los núcleos (ver Figura 1.1). La energía Coulombiana de esta configuración es

$$E_C = -\frac{Z_1}{\alpha R} - \frac{Z_2}{(1-\alpha)R} + \frac{Z_1 Z_2}{R},$$

El parámetro adimensional $\alpha \in (0, 1)$ determina la posición del electrón sobre el eje internuclear.

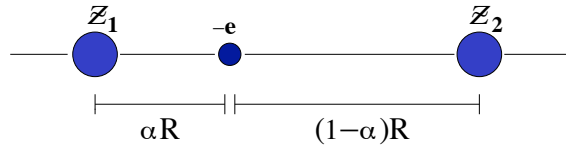


Figura 1.1: Imagen clásica de un ion molecular con dos núcleos de carga Z_1 y Z_2 . El electrón se sitúa sobre el eje internuclear entre los núcleos.

Estamos interesados en una configuración de este sistema para el cual $E_C < 0$, lo que nos daría una indicación de su posible existencia. Bajo tal condición, para un valor dado de Z_1 , la función $Z_2(\alpha)$ es convexa con un mínimo en $\alpha_{min} = 1 - \sqrt{1/Z_1}$.

La condición que resulta es

$$\mathcal{Z}_2 < \frac{\mathcal{Z}_1}{(\mathcal{Z}_1^{1/2} - 1)^2}. \quad (1.1)$$

En el caso particular de un sistema homonuclear $\mathcal{Z}_1 = \mathcal{Z}_2 \equiv \mathcal{Z}$ la desigualdad (1.1) nos da la restricción

$$\mathcal{Z} < 4.$$

Así, sin ir a caso límite $\mathcal{Z} = 4$ parece posible que el sistema de un electrón y dos núcleos con carga $\mathcal{Z} = 3$, pueda existir en presencia de un campo magnético intenso. Con $\mathcal{Z}_1 = 3$, la relación (1.1) nos da

$$\mathcal{Z}_2 \leq 5.$$

Esta imagen clásica no es realista en el sentido de que “*una partícula cargada no puede ser mantenida en equilibrio estable solo por fuerzas electrostáticas*” (Teorema de Earnshaw). Es con la inclusión de una parte dinámica a través de la mecánica cuántica que se pueden tener configuraciones estables.

Nuestro objetivo es explorar la posible existencia de sistemas exóticos de un solo electrón y dos núcleos donde al menos uno de ellos corresponde al núcleo del elemento litio de carga $\mathcal{Z} = 3$. Explícitamente consideraremos tres sistemas moleculares

$$\begin{aligned} & \text{Li}_2^{5+}, \\ & \text{LiHe}^{4+}, \\ & \text{LiH}^{3+} \end{aligned}$$

y el ion atómico

$$\text{Li}^{2+}.$$

De manera generalizada los podemos escribir como

$$\text{LiX}^{(2+\mathcal{Z}_X)+},$$

donde X representa al núcleo de carga $\mathcal{Z}_X = 0, 1, 2, 3$ unido al núcleo de litio: 0 corresponde al ion atómico Li^{2+} mientras que 1, 2 y 3 a los núcleos de hidrógeno, helio y litio, respectivamente.

1.1. El hamiltoniano

Para el estudio de iones con dos núcleos $\mathcal{Z}_1 = 3$ y $\mathcal{Z}_2 = \mathcal{Z}_X$ con contenido de litio en presencia de un campo magnético, se hicieron las siguientes consideraciones:

- Se utilizó la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero en donde los núcleos son infinitamente masivos.
- Rotaciones de la molécula alrededor de las líneas de campo magnético incrementan la energía del sistema [8], por ello el eje molecular se toma paralelo a las líneas de campo (configuración paralela).
- El eje de la molécula coincide con el eje z de nuestro sistema de referencia y el origen se escoge en el punto intermedio de los dos núcleos.
- Para describir al campo magnético homogéneo en la dirección z se emplea el potencial vectorial en la norma simétrica

$$\mathbf{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0). \quad (1.2)$$

- La componente del momento angular total en la dirección del campo magnético \hat{L}_z es una cantidad conservada por lo que las eigenfunciones son proporcionales a $e^{im\varphi}$. Por ello, en el hamiltoniano, el término $\hat{L}_z B$ se puede reemplazar por su eigenvalor mB . Para el estado base ($m = 0$) este término es nulo.
- Ya que el espín del electrón solo modifica el nivel de referencia de la energía, éste no se toma en cuenta.

Tomando en cuenta los puntos anteriores, el hamiltoniano es

$$\hat{\mathcal{H}} = -\Delta - \frac{2\mathcal{Z}_1}{r_1} - \frac{2\mathcal{Z}_2}{r_2} + \frac{2\mathcal{Z}_1\mathcal{Z}_2}{R} + mB + \frac{B\rho^2}{4}, \quad (1.3)$$

donde $r_{1,2} = |\vec{r}_{1,2}|$ es la distancia entre el electrón y los núcleos \mathcal{Z}_1 y \mathcal{Z}_2 , respectivamente (ver Figura 1.2). R es la distancia internuclear y $\rho^2 = x^2 + y^2$.

El hamiltoniano (1.3) con $\mathcal{Z}_1 = 3$ y $\mathcal{Z}_2 = 1, 2, 3$ describe los sistemas LiH^{3+} , LiHe^{4+} y Li_2^{5+} , respectivamente. El caso $\mathcal{Z}_2 = 0$, se reduce al ion atómico Li_2^{3+} con $r_1 \equiv r$ que es la distancia entre en núcleo de litio y el electrón.

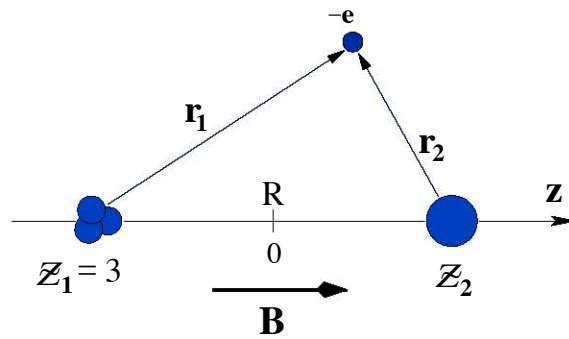


Figura 1.2: Representación esquemática del ion molecular con contenido de litio en presencia de un campo magnético B paralelo al eje molecular. El centro de carga $Z_1 = 3$ corresponde al núcleo de litio. Z_2 es una representación genérica para un protón ($Z_2 = 1$), una partícula α ($Z_2 = 2$) y un núcleo de litio ($Z_2 = 3$). R es la distancia internuclear.

Métodos

Como ocurre con la mayoría de problemas, en este caso, no es posible obtener una solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano (1.3). Por ello hacemos uso de dos métodos aproximados: el método variacional y el método de malla de Lagrange. El primero de ellos, con funciones de prueba adecuadas, ha sido utilizado ampliamente en el estudio de sistemas de uno y dos electrones en presencia de un campo magnético B [8]. Este, ha demostrado dar resultados muy precisos en un amplio rango de campos magnéticos, $B \in (0 - 10^7)$ a.u. Sin embargo, la precisión decrece con el incremento del campo magnético B . Por otra parte cuando es posible aplicar el método de malla de Lagrange, hoy en día, es el método más preciso en el cálculo de la energía de sistemas con uno y dos núcleos [17, 18]. Para campos magnéticos intensos, un cálculo directo con este método es complicado, aunque es simplificado considerablemente cuando se conoce a priori un valor aproximado de la energía total y la posición de equilibrio del sistema. Por ello, utilizamos ambos métodos de manera complementaria: como primer paso con el método variacional se obtiene, con suficiente precisión, la energía total y posición de equilibrio de los sistemas a estudiar. En un segundo paso, utilizando los resultados variacionales como parámetros de entrada, aplicamos el método de malla de Lagrange para confirmar y mejorar los resultados variacionales.

2.1. El método variacional

Entre los diferentes métodos aproximados que existen, el método variacional es uno de los más simples. A continuación lo formulamos como un teorema.

Teorema 1 Sea $\hat{\mathcal{H}}$ el hamiltoniano de un sistema, entonces el funcional de energía

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

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

Prueba 1 Sea ψ una función cuadrado integrable y normalizada a la unidad. 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 $\hat{\mathcal{H}}$:

$$\psi = \sum_n C_n \psi_n. \quad (2.2)$$

Con la expresión (2.2), el funcional (2.1) resulta

$$\begin{aligned} \int \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi d\mathbf{r} &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m \int \psi_n^* \hat{\mathcal{H}} \psi_m d\mathbf{r} \\ &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m E_m \int \psi_n^* \psi_m d\mathbf{r} \\ &= \sum_n |C_n|^2 E_n. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Ordenando los eigenvalores de energía, $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$, se tiene que $(E_n - E_0) \geq 0$ por lo que (2.3) se escribe como

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

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

$$\int \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi \geq E_0, \quad (2.4)$$

es decir el funcional es minimizado *i.e.* igual a E_0 cuando ψ es la eigenfunción del estado base. ■

En la practica se buscan aproximaciones a ψ que minimicen el funcional (2.1). La expresión (2.4) garantiza que la aproximación siempre da un valor de la energía que es mayor que E_0 , así que una mejor aproximación de ψ es aquella que nos da el menor valor posible del funcional (2.1).

2.1.1. La energía variacional

Al aplicar el método variacional, se proponen funciones ψ_p que llamaremos funciones de prueba. De manera general, la función de onda se puede proponer como una combinación lineal de funciones de prueba de la forma

$$\psi = \sum_i A_i \psi_{p_i}. \quad (2.5)$$

Con la expresión general para un hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$

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

y la expresión (2.5), el integrando de la energía variacional (2.1) resulta

$$\begin{aligned} \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi &= \psi^* (V - \Delta) \sum_i A_i \psi_{p_i} \\ &= \psi^* (V \psi - \sum_i A_i V_{p_i} \psi_{p_i}), \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde se ha definido el potencial V_{p_i} asociado a cada término de prueba ψ_{p_i} .

$$V_{p_i} = \frac{\Delta \psi_{p_i}}{\psi_{p_i}}. \quad (2.7)$$

Con (2.6), la forma final de la expresión para la **energía variacional** del sistema es

$$E_{var} = \frac{\int \psi^* (V \psi - \sum_i A_i V_{p_i} \psi_{p_i}) d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{r}}. \quad (2.8)$$

Las funciones ψ_{p_i} dependen de parámetros α 's (parámetros variacionales) que se optimizan de tal manera que minimizan el valor de la energía variacional. La **energía total** E_t del sistema es aproximada precisamente por el mínimo de la energía variacional

$$E_t = \min_{\{\alpha_1, \alpha_2, \dots\}} \frac{\int \psi^* (V \psi - \sum_i A_i V_{p_i} \psi_{p_i}) d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{r}}. \quad (2.9)$$

Los coeficientes A_i también son parámetros variacionales.

2.1.2. La energía de amarre

Una medida de la estabilidad del sistema es la llamada *energía de amarre* E_b . Definida como la diferencia entre la energía del electrón en un campo magnético B (niveles de Landau) y la energía total E_t del sistema para el mismo valor del campo magnético

$$E_b = B(2N + 1 + m + |m|) - E_t. \quad (2.10)$$

2.1.3. Las funciones de prueba

Para elegir las funciones de prueba, consideramos tres criterios que fueron establecidos por A.V. Turbiner [19]. Estos son

- 1.- La función de prueba ψ_p , debe ser tal que el potencial $V_p = \frac{\Delta\psi_p}{\psi_p}$, para el cual la función de prueba ψ_p es eigenfunción exacta de $\hat{\mathcal{H}}_p = -\Delta + V_p$ con energía cero, reproduzca el potencial original cerca de las singularidades de Coulomb y el comportamiento de oscilador armónico a grandes distancias.
- 2.- Se deben de incluir en las funciones de prueba las simetrías propias del sistema.
- 3.- Si el estado base es estudiado, las funciones de prueba no deben anularse en todo el dominio de definición.

Como primer paso para construir las funciones de prueba del estado base para los iones con contenido de litio consideremos a un ion hidrogenoide en un campo magnético B en los siguientes casos:

- $B = 0$
en ausencia de campo magnético, la función de onda del estado base de un ion hidrogenoide de carga Z es

$$\psi[B = 0] \propto e^{-Zr}, \quad (2.11)$$

donde $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

- $B \rightarrow \infty$
para campos magnéticos infinitos el comportamiento es descrito por el orbital de Landau más bajo

$$\psi[B \rightarrow \infty] \propto e^{-\frac{B\rho^2}{4}}, \quad (2.12)$$

con $\rho^2 = x^2 + y^2$.

A partir de estos casos límite de campo magnético una función de prueba simple es considerar el producto de (2.11) y (2.12)

$$\psi_p[B] \propto e^{-\alpha r} e^{-\beta \frac{B\rho^2}{4}}, \quad (2.13)$$

donde α y β son los parámetros variacionales. Esta función se construyó siguiendo aspectos físicos y no tiene nodos por lo que cumple los criterios 2 y 3. El potencial asociado $V_p = \frac{\Delta\psi_p}{\psi_p}$

$$V_p = -\frac{2\alpha}{r} + \frac{1}{4}\beta^2 B^2 \rho^2 + \alpha\beta B \frac{\rho^2}{r} + \alpha^2 - \beta B, \quad (2.14)$$

reproduce el comportamiento de oscilador armónico cuando $r \rightarrow \infty$ y las singularidades de Coulomb para $r \rightarrow 0$. Ya que (2.13) cumple los criterios de adecuación cualquier combinación lineal de funciones de este tipo también cumplirán dichas condiciones. Así, (2.13) es la forma básica de las funciones de prueba que utilizamos más adelante.

2.1.4. El ion atómico Li^{2+}

Para el átomo hidrogenoide Li^{2+} con $\mathcal{Z} = 3$ la función de prueba que usamos es una combinación lineal de cuatro términos de la forma básica (2.13)

$$\Psi_p = \sum_{i=1}^4 A_i e^{-\alpha_i r - \beta_i \frac{B}{4} \rho^2}, \quad (2.15)$$

con doce parámetros variacionales $A_{1\dots 4}$, $\alpha_{1\dots 4}$ y $\beta_{1\dots 4}$. Debido a la normalización de la función de prueba es posible fijar uno de los parámetros $A_{1\dots 4}$ por lo que el número real de parámetros es once.

El potencial asociado V_{p_i} a cada término de la suma es

$$V_{p_i} = -\frac{2\alpha_i}{r} + \frac{1}{4}\beta_i^2 B^2 \rho^2 + \alpha_i \beta_i B \frac{\rho^2}{r} + \alpha_i^2 - \beta_i B. \quad (2.16)$$

2.1.5. El ion molecular Li_2^{5+}

La función de prueba para el ion molecular Li_2^{5+} ($\mathcal{Z}_1 = \mathcal{Z}_2 = 3$) tiene la misma estructura que la función utilizada para el estudio de los sistemas homonucleares H_2^+ y He_2^{3+} en un campo magnético B [8] (para notación ver Figura 1.2). Esta es

$$\Psi_p = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3, \quad (2.17)$$

donde

$$\psi_1 = A_1 e^{-\alpha_1(r_1+r_2)} e^{-\beta_1 \frac{B}{4} \rho^2}, \quad (2.18a)$$

$$\psi_2 = A_2 (e^{-\alpha_2 r_1} + e^{-\alpha_2 r_2}) e^{-\beta_2 \frac{B}{4} \rho^2}, \quad (2.18b)$$

$$\psi_3 = A_3 (e^{-\alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_2} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_3 r_2}) e^{-\beta_3 \frac{B}{4} \rho^2}, \quad (2.18c)$$

con un total de 9 parámetros variacionales $A_{1\dots 3}$, $\alpha_{1\dots 4}$ y $\beta_{1\dots 3}$. Las funciones ψ_1 y ψ_2 son modificaciones de las funciones de Heitler-London y Hund-Mulliken para el ion H_2^+ multiplicadas por el orbital de Landau más bajo. Estas describen interacciones de tipo coherente e incoherente del electrón con los núcleos, respectivamente. Por su

parte, la función ψ_3 es una modificación de la función de Guillemin-Zener y puede ser considerada una superposición no lineal de las funciones ψ_1 y ψ_2 .

Los potenciales $V_{p_i} = \frac{\Delta\psi_{p_i}}{\psi_{p_i}}$ asociados a cada una de las funciones de prueba anteriores se presentan a continuación:

- ψ_1

$$V_{p_1} = \alpha_1(\beta_1 B \rho^2 - 2) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{4} \beta_1^2 B^2 \rho^2 + 2\alpha_1^2 - \beta_1 B + 2\alpha_1^2 \hat{n}_1 \cdot \hat{n}_2 \quad (2.19)$$

- ψ_2

$$V_{p_2} = \alpha_2(\beta_2 B \rho^2 - 2) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{2} \beta_2^2 B^2 \rho^2 + 2\alpha_2^2 - 2\beta_2 B \quad (2.20)$$

- ψ_3

$$V_{p_3} = (\alpha_3 + \alpha_4)(\beta_3 B \rho^2 - 2) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{2} \beta_3^2 B^2 \rho^2 + 2(\alpha_3^2 + \alpha_4^2) - 2\beta_3 B + 4\alpha_3\alpha_4 \hat{n}_1 \cdot \hat{n}_2 \quad (2.21)$$

donde

$$\begin{aligned} \hat{n}_1 \cdot \hat{n}_2 &= \frac{\rho^2 + (z + \frac{R}{2})(z - \frac{R}{2})}{r_1 r_2} \\ &= \frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2}{r_1 r_2}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

2.1.6. Los iones moleculares LiH^{3+} y LiHe^{4+}

La función de prueba para sistemas con núcleos diferentes ($\mathcal{Z}_1 \neq \mathcal{Z}_2$) es una combinación lineal de funciones no simetrizadas con una estructura similar a aquellas utilizadas para el estudio del sistema molecular HeH^{2+} en un campo magnético B [20]. Esta es

$$\Psi_p = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3, \quad (2.23)$$

donde

$$\psi_1 = A_1 e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2} e^{-\beta_1 \frac{B}{4} \rho^2}, \quad (2.24a)$$

$$\psi_2 = A_2 e^{-\alpha_3 r_1} e^{-\beta_2 \frac{B}{4} \rho^2} + A_3 e^{-\alpha_4 r_2} e^{-\beta_3 \frac{B}{4} \rho^2}, \quad (2.24b)$$

$$\psi_3 = A_4 e^{-\alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_2} e^{-\beta_4 \frac{B}{4} \rho^2} + A_5 e^{-\alpha_7 r_1 - \alpha_8 r_2} e^{-\beta_5 \frac{B}{4} \rho^2}. \quad (2.24c)$$

Los potenciales asociados $V_p = \frac{\Delta\psi_{p_i}}{\psi_{p_i}}$ son:

- ψ_1

$$V_{p_1} = (\beta_1 B \rho^2 - 2) \left(\frac{\alpha_1}{r_1} + \frac{\alpha_2}{r_2} \right) + \frac{1}{4} \beta_1^2 B^2 \rho^2 + (\alpha_1^2 + \alpha_2^2) - \beta_1 B + 2\alpha_1 \alpha_2 \hat{n}_1 \cdot \hat{n}_2 \quad (2.25)$$

- ψ_2

$$V_{p_2} = \sum_{i=1}^2 (\beta_{i+1} B \rho^2 - 2) \frac{\alpha_{i+2}}{r_i} + \frac{1}{4} \beta_{i+1}^2 B^2 \rho^2 + \alpha_{i+2}^2 - \beta_{i+1} B \quad (2.26)$$

- ψ_2

$$V_{p_3} = \sum_{i=1}^2 (\beta_{i+3} B \rho^2 - 2) \left(\frac{\alpha_{i+4}}{r_1} + \frac{\alpha_{i+5}}{r_2} \right) + \frac{1}{4} \beta_{i+3}^2 B^2 \rho^2 + (\alpha_{i+4}^2 + \alpha_{i+5}^2) - \beta_{i+3} B + 2\alpha_{i+4} \alpha_{i+5} \hat{n}_1 \cdot \hat{n}_2 \quad (2.27)$$

2.2. El método de malla de Lagrange

En una segunda parte, para confirmar y si es posible, mejorar los cálculos variacionales, aplicamos el método de malla de Lagrange [21]. Explotando el método de cuadratura de Gauss¹, este método básicamente reduce la expresión del valor de expectación de la energía a un sistema de eigenvalores y eigenvectores. Para la integración en dos dimensiones, se hace una generalización del método de cuadratura de Gauss.

2.2.1. Formulación

Comencemos considerando la integral de una función $g(x)$ con una función de peso $w(x)$ en un intervalo (a, b)

$$\int_a^b g(x) w(x) dx. \quad (2.28)$$

Suponemos que conocemos el valor de la función $g(x)$ en N puntos $x_1, x_2 \dots x_N$ del dominio (a, b) . Con la *interpolación polinomial de Lagrange*², $g(x)$ es aproximada

¹Para una breve descripción de este método ver el Apéndice B.

²Ver Apéndice (A)

por un polinomio de grado $N - 1$ que toma el mismo valor que la función $g(x)$ en los N puntos

$$P_{N-1}(x) = \sum_{i=1}^N G_i(x) g(x_i), \quad (2.29)$$

donde $G_i(x)$ es un polinomio de grado $N - 1$

$$G_i(x) \equiv \frac{\alpha(x)}{(x - x_i) \alpha'(x_i)} \quad (2.30)$$

y $\alpha(x)$ un polinomio completamente factorizable de grado N , cuyos ceros son los puntos en los cuales es conocido el valor de la función $g(x)$

$$\alpha(x) \equiv \prod_{i=1}^N (x - x_i). \quad (2.31)$$

$\alpha'(x_i)$ es la derivada del polinomio $\alpha(x)$ evaluada en el punto x_i . Los polinomios $G_i(x)$ cumplen la condición de Lagrange (A.3)

$$G_i(x_j) = \delta_{ij}. \quad (2.32)$$

Con el polinomio interpolador de Lagrange (2.29), la integral (2.28) es aproximada por la formula

$$\int_a^b g(x)w(x)dx \approx \sum_{i=1}^N \lambda_i g(x_i), \quad (2.33)$$

donde

$$\lambda_i = \int_a^b \frac{\alpha(x) w(x)}{(x - x_i) \alpha'(x_i)} dx, \quad (2.34)$$

i.e. la integral es aproximada por la suma del valor de la función evaluada en los N ceros x_i del polinomio interpolador de Lagrange de grado $N - 1$ multiplicada por los pesos λ_i . La formula de cuadratura de Gauss (2.33) resulta exacta para polinomios de grado $2N - 1$ (ver Apéndice B).

La distribución de los puntos x_i en el dominio (a, b) es un punto muy importante en esta aproximación. El mejor resultado se obtiene si se sigue un criterio, el cual fue introducido por Gauss: *la precisión mejora si el polinomio de grado N , $\alpha(x)$, es ortogonal a los polinomios de menor grado en el intervalo (a, b)* . Por tanto “*los puntos de evaluación x_i son los ceros de un polinomio ortogonal de grado N* ”. Estos polinomios se eligen según sea el dominio $(a, b) \subset \mathbb{R}$, por ejemplo:

$$\begin{aligned} (a, b) &\longrightarrow \text{Polinomios de Legendre} \\ (0, \infty) &\longrightarrow \text{Polinomios de Laguerre} \\ (-\infty, \infty) &\longrightarrow \text{Polinomios de Hermite} \end{aligned}$$

Un punto importante ocurre si la función $g(x)$ es un polinomio. En este caso (2.33) es una igualdad. Como consecuencia y debido a que los polinomios $G_i(x)$ cumplen la condición de Lagrange (2.32), resulta en una condición de ortonormalidad

$$\int_a^b G_i^*(x)G_j(x)dx = \delta_{ij}. \quad (2.35)$$

2.2.2. Caso cuántico

A partir de lo anterior se hace una construcción para obtener una solución $\Psi(x)$ de la ecuación integral de un sistema con hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$

$$E = \frac{\int \Psi^*(x)\hat{\mathcal{H}}\Psi(x)dx}{\int \Psi^*(x)\Psi(x)dx}. \quad (2.36)$$

Para ello, proponemos un ansatz para la función de onda $\Psi(x)$ como un polinomio interpolador de Lagrange. Los coeficientes polinomiales de grado $N - 1$ (2.30) llamados **funciones de Lagrange** y definidos como $f_i(x)$ cumplen la condición de Lagrange (2.32) modificada por los pesos de la cuadratura de Gauss (2.34)

$$f_i(x_j) = \lambda_i^{-1/2}\delta_{ij}. \quad (2.37)$$

La interpolación de la función de onda en los N puntos x_i es

$$\Psi(x) = \sum_{i=1}^N \lambda_i^{1/2}\psi(x_i)f_i(x), \quad (2.38)$$

con lo que se cumple la condición $\Psi(x_i) = \psi(x_i)$. El factor $\lambda_i^{1/2}$ no modifica la formula de integración de Gauss (2.33)

$$\int_a^b F(x)dx \approx \sum_{i=1}^N \lambda_i F(x_i) \quad (2.39)$$

ni la ortonormalidad de las funciones de Lagrange (2.35)

$$\int_a^b f_i^*(x)f_j(x)dx = \delta_{ij}. \quad (2.40)$$

A partir de estas consideraciones se construyen las funciones de Lagrange $f_i(x)$ (ver Sub-sección (2.2.4)), pero antes veamos un ejemplo simple.

2.2.3. Ejemplo 1D

Consideremos la ecuación de Schrödinger para un potencial $V(x)$ en una dimensión escrita como

$$(-\Delta + V(x))\psi(x) = E\psi(x). \quad (2.41)$$

Expandiendo la función de onda en términos de funciones de Lagrange $f_i(x)$ ³

$$\psi(x) = \sum_{i=1}^N c_i f_i(x), \quad (2.43)$$

la expresión del valor de expectación de la energía (2.36) resulta

$$\sum_{j=1}^N [T_{ij} + V_{ij}] c_j = E c_i. \quad (2.44)$$

Aquí, $T_{ij} = \langle f_i(x) | -\Delta | f_j(x) \rangle$ es el elemento de matriz del operador de energía cinética. Por su parte, el elemento de matriz del potencial $V_{ij} = \langle f_i(x) | V(x) | f_j(x) \rangle$ se evalúa con la cuadratura de Gauss (2.33) y la condición de Lagrange (2.37):

$$\begin{aligned} \int_a^b f_i(x) V(x) f_j(x) dx &\approx \sum_{k=1}^N \lambda_k f_i(x_k) V(x_k) f_j(x_k) \\ &= \sum_{k=1}^N \lambda_k (\lambda_i^{-1/2} \delta_{ik}) V(x_k) (\lambda_j^{-1/2} \delta_{jk}) \\ &= V(x_i) \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (2.45)$$

i.e., la representación matricial de la función $V(x)$ en la base $f_i(x)$ es diagonal y es igual al valor de la función evaluada en los ceros x_i del polinomio ortogonal de grado N . Esta es una propiedad general para una función $W(x)$ infinitamente diferenciable:

$$\int_a^b f_i(x) W(x) f_j(x) dx \approx W(x_i) \delta_{ij}. \quad (2.46)$$

Al obtener los elementos de matriz $T_{i,j}$, el cálculo se reduce a un problema de autovalores (ecuación (2.44)). Con los eigenvalores c_i determinados, la aproximación de la función de onda esta dada por (2.43).

³Los coeficientes c_i tienen la interpretación (2.38)

$$c_i = \lambda^{1/2} \psi(x_i). \quad (2.42)$$

2.2.4. Las funciones de Lagrange $f_i(x)$

Para determinar las funciones de Lagrange $f_i(x)$, se considera un conjunto de N funciones base $\{\varphi_i(x)\}$ que sean ortonormales en el intervalo (a, b)

$$\int_a^b \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N. \quad (2.47)$$

En esta base, hacemos una expansión de las funciones $f_i(x)$ como

$$f_i(x) = \sum_{k=1}^N \alpha_k^{(i)} \varphi_k(x). \quad (2.48)$$

Para determinar los coeficientes $\alpha_k^{(i)}$ usamos las condiciones de ortonormalidad (2.40) y (2.47), con lo que tenemos

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= \int_a^b f_i^*(x) f_j(x) dx \\ &= \int_a^b \left[\sum_{k=1}^N \alpha_k^{(i)} \varphi_k(x) \right]^* \left[\sum_{l=1}^N \alpha_l^{(j)} \varphi_l(x) \right] dx \\ &= \sum_{k=1}^N \alpha_k^{(i)*} \alpha_k^{(j)}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

La condición de Lagrange (2.37) nos da una expresión para la función δ_{ij}

$$\begin{aligned} f_j(x_i) &= \lambda_i^{-1/2} \delta_{ij} \\ &= \sum_{k=1}^N \alpha_k^{(j)} \varphi_k(x_i), \end{aligned} \quad (2.50)$$

que al igualar con (2.49) se tiene

$$\sum_{k=1}^N \lambda_i^{1/2} \alpha_k^{(j)} \varphi_k(x_i) = \delta_{ij} = \sum_{k=1}^N \alpha_k^{(i)*} \alpha_k^{(j)}. \quad (2.51)$$

De esta igualdad el valor de $\alpha_k^{(i)}$ resulta ser

$$\alpha_k^{(i)} = \lambda_i^{1/2} \varphi_k^*(x_i). \quad (2.52)$$

Con la forma de los coeficientes $\alpha_k^{(i)}$ y la expresión (2.49) tenemos

$$\delta_{ij} = \sum_{k=1}^N [\lambda_i^{1/2} \varphi_k(x_i)]^* [\lambda_j^{1/2} \varphi_k(x_j)]. \quad (2.53)$$

Esta última expresión no es otra cosa que una condición de unitariedad para una matriz con elementos dados por $\lambda_i^{1/2} \varphi_k(x_i)$. Entonces es posible hacer la expansión de $f_i(x)$ en la base $\{\varphi_k(x)\}$ *si y solo si* la matriz con elementos $\lambda_i^{1/2} \varphi_k(x_i)$ es unitaria. Los pesos λ_i se obtienen fácilmente de (2.53) considerando el caso $i = j$

$$\lambda_i = \left(\sum_{k=1}^N |\varphi_k(x_i)|^2 \right)^{-1}. \quad (2.54)$$

La forma explícita de las funciones de Lagrange $f_i(x)$ es

$$f_i(x) = \sum_{k=0}^N \lambda_i^{1/2} \varphi_k^*(x_i) \varphi_k(x) \quad (2.55)$$

y depende de las funciones base $\varphi_k(x)$ que se utilicen.

Polinomios ortogonales

Si la base $\{\varphi_k(x)\}$ es un conjunto de polinomios ortogonales $\{p_k(x)\}$ con función de peso $w(x)$, esta se define como

$$\varphi_k(x) = \mathcal{N}_k^{-1/2} p_k(x) w^{1/2}(x), \quad (2.56)$$

donde \mathcal{N}_k es la constante de normalización. Con la formula de Christoffel-Darboux ⁴ se tiene

$$\begin{aligned}
 \sum_{k=0}^{N-1} \varphi_k^*(x_i) \varphi_k(x_j) &= w^{1/2}(x_i) w^{1/2}(x_j) \sum_{k=0}^{N-1} \frac{p_k(x_i) p_k(x_j)}{\mathcal{N}_k} \\
 &= w^{1/2}(x_i) w^{1/2}(x_j) \frac{A_{N-1}}{A_N} \frac{p_N(x_i) p_{N-1}(x_j) - p_{N-1}(x_i) p_N(x_j)}{\mathcal{N}_{N-1}(x_i - x_j)} \\
 &= \frac{A_{N-1}}{A_N} \frac{\mathcal{N}_N^{1/2}}{\mathcal{N}_{N-1}^{1/2}} \frac{\varphi_N(x_i) \varphi_{N-1}(x_j) - \varphi_{N-1}(x_i) \varphi_N(x_j)}{x_i - x_j}, \quad (2.57)
 \end{aligned}$$

por lo cual la condición de existencia de la malla (2.53) resulta en

$$\frac{A_{N-1}}{A_N} \frac{\mathcal{N}_N^{1/2}}{\mathcal{N}_{N-1}^{1/2}} \frac{\varphi_N(x_i) \varphi_{N-1}(x_j) - \varphi_{N-1}(x_i) \varphi_N(x_j)}{x_i - x_j} = \lambda_i^{-1} \delta_{ij}. \quad (2.58)$$

Esta condición es satisfecha si los puntos de evaluación x_i son los ceros del polinomio ortogonal $p_N(x)$

$$p_N(x_i) = 0. \quad (2.59)$$

De esta afirmación se concluye que *a cualquier familia de polinomios ortogonales es posible asociarle una malla.*

Para determinar la forma de las funciones de Lagrange consideramos la formula de Christoffel-Darboux para el caso $x = y = x_i$ con lo que se tiene una expresión para

⁴Para un conjunto de polinomios ortogonales $p_k(x)$, se cumple

$$\sum_{k=0}^m \frac{p_k(x) p_k(y)}{\mathcal{N}_k} = \frac{A_m}{A_{m+1}} \frac{p_{m+1}(x) p_m(y) - p_m(x) p_{m+1}(y)}{\mathcal{N}_m(x - y)},$$

donde A_m es el coeficiente de x^m en p_m y \mathcal{N}_m la normalización

$$\mathcal{N}_m = \int p_m^*(x) p_m(x) w(x) dx.$$

En el caso especial de $x = y$, se tiene

$$\sum_{k=0}^m \frac{p_k^2(x)}{\mathcal{N}_k} = \frac{A_m}{A_{m+1}} \frac{1}{\mathcal{N}_m} \left(\frac{d}{dx} p_{m+1}(x) p_m(x) - \frac{d}{dx} p_m(x) p_{m+1}(x) \right).$$

los pesos λ_i (2.54)

$$\begin{aligned}
 \lambda_i^{-1} &= \sum_{k=0}^{N-1} |\varphi_k(x_i)|^2 \\
 &= \frac{A_{N-1}}{A_N} \frac{\mathcal{N}_N^{1/2}}{\mathcal{N}_{N-1}^{1/2}} \left(\varphi'_N(x_i) \varphi_{N-1}(x_i) - \varphi'_{N-1}(x_i) \overbrace{\varphi_N(x_i)}^{\equiv 0} \right) \\
 &= \frac{A_{N-1}}{A_N} \frac{\mathcal{N}_N^{1/2}}{\mathcal{N}_{N-1}^{1/2}} \left(\varphi'_N(x_i) \varphi_{N-1}(x_i) \right). \tag{2.60}
 \end{aligned}$$

Con este resultado y (2.57), la expansión (2.55) queda determinada por

$$f_i(x) = \lambda_i^{-1/2} \frac{1}{\varphi'_N(x_i)} \frac{\varphi_N(x)}{x - x_i}. \tag{2.61}$$

que no es otra cosa sino los coeficientes en el polinomio interpolador de Lagrange (2.30) multiplicados por los pesos $\lambda_i^{-1/2}$.

2.2.5. El método de malla en 2D

Aunque es posible generalizar el método de malla de Lagrange a más de una dimensión aquí consideraremos el caso particular de dos dimensiones. La generalización de la formula de cuadratura de Gauss (2.33) para una función $G(x, y)$ es directa:

$$\int_{y_a}^{y_b} \int_{x_a}^{x_b} G(x, y) dx dy \approx \sum_{j=1}^{N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \lambda_i \mu_j G(x_i, y_j). \tag{2.62}$$

En cada coordenada se tienen N_x y N_y puntos con λ_i y μ_j los respectivos pesos. Al tener dos dimensiones, los puntos de evaluación de cada coordenada se extienden a curvas en el plano que en conjunto forman una **malla**. Los puntos de evaluación corresponden a los *nudos* de dicha malla. Para una base ortogonal $F_{ij}(x, y)$

$$\int_{y_a}^{y_b} \int_{x_a}^{x_b} F_{ij}^*(x, y) F_{i'j'}(x, y) dx dy = \delta_{ii'} \delta_{jj'}, \tag{2.63}$$

la condición de Lagrange (2.37) se generaliza como

$$F_{ij}(x_{i'}, y_{j'}) = \lambda_i^{-1/2} \mu_j^{-1/2} \delta_{ii'} \delta_{jj'}. \tag{2.64}$$

La aproximación de una función $\Psi(x, y)$ en los $(N_x \times N_y)$ puntos (x_i, y_j) es

$$\Psi(x, y) = \sum_{j=1}^{N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \lambda_i^{1/2} \mu_j^{1/2} \psi(x_i, y_j) F_{i,j}(x, y). \tag{2.65}$$

Coordenadas esferoidales

Retomemos el caso que estamos considerando: sistemas con dos núcleos cargados y un electrón en presencia de un campo magnético B en configuración paralela (eje molecular paralelo a las líneas del campo magnético). Dada la simetría azimutal resulta adecuado utilizar coordenadas esferoidales (ξ, η, φ) definidas como

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{r_1 + r_2}{R} - 1 & \xi \in (0, \infty), \\ \eta &= \frac{r_1 - r_2}{R} & \eta \in (-1, 1)\end{aligned}\tag{2.66}$$

y la coordenada angular $\varphi \in (0, 2\pi)$. r_i es la distancia del electrón al i -ésimo núcleo y R la distancia internuclear. En este sistema de coordenadas el operador Laplaciano y el elemento de volumen están dados por

$$\begin{aligned}\Delta &= \frac{4}{R^2 J(\xi, \eta)} \left[\frac{d}{d\xi} \xi(\xi + 2) \frac{d}{d\xi} + \frac{d}{d\eta} (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} \right] \\ &+ \frac{4}{R^2 \xi(\xi + 2)(1 - \eta^2)} \frac{d^2}{d\varphi^2}\end{aligned}\tag{2.67}$$

$$dV = \frac{1}{8} R^3 J(\xi, \eta) d\xi d\eta d\varphi.\tag{2.68}$$

Donde $J(\xi, \eta)$ es el Jacobiano de la transformación

$$J(\xi, \eta) = (\xi + 1)^2 - \eta^2.\tag{2.69}$$

Ya que el hamiltoniano conmuta con la proyección z del momento angular total, escribimos la función de onda como [18]

$$\Psi_m(\mathbf{r}) = \frac{2}{(\pi R^3)^{1/2}} e^{im\varphi} \psi_m(\xi, \eta).\tag{2.70}$$

Con esta función de onda, la ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano de dos núcleos con carga Z_1 y Z_2 (1.3) es

$$\left[\frac{4}{R^2 J(\xi, \eta)} (T_\xi + T_\eta) + \frac{4m^2}{R^2 \xi(\xi + 2)(1 - \eta^2)} + V(\xi, \eta) \right] \psi_m(\xi, \eta) = (2E - mB) \psi_m(\xi, \eta),\tag{2.71}$$

con $V(\xi, \eta)$ el potencial efectivo dado por

$$\begin{aligned}V(\xi, \eta) &= \frac{2}{R} \left(Z_1 Z_2 - \frac{2(Z_1 + Z_2)(\xi + 1) - 2\eta(Z_1 - Z_2)}{(\xi + 1)^2 - \eta^2} \right) \\ &+ \frac{R^2 B^2}{16} \xi(\xi + 2)(1 - \eta^2),\end{aligned}\tag{2.72}$$

y donde

$$T_\xi = -\frac{d}{d\xi}\xi(\xi+2)\frac{d}{d\xi}, \quad T_\eta = -\frac{d}{d\eta}(1-\eta^2)\frac{d}{d\eta}. \quad (2.73)$$

Consideramos ahora una base bidimensional $\{F_{ij}\}$ en las variables ξ y η de modo que podamos hacer una expansión de la función de onda en la forma

$$\psi_m(\xi, \eta) = \sum_{i=1}^{N_\xi} \sum_{j=1}^{N_\eta} c_{ij} F_{ij}(\xi, \eta). \quad (2.74)$$

La base $\{F_{ij}(\xi, \eta)\}$ se construye como el producto de dos bases unidimensionales: $\{f_i(\xi)\}$ en la coordenada ξ y $\{g_j(\eta)\}$ en la coordenada $\{\eta\}$;

$$F_{ij}(\xi, \eta) = J_{ij}^{-1/2} f_i(\xi) g_j(\eta). \quad (2.75)$$

J_{ij} es el Jacobiano evaluado en los puntos de evaluación. Ahora bien, ¿qué polinomios ortogonales utilizamos para construir las bases? Por el dominio de definición de las coordenadas esferoidales, la elección es la siguiente:

- en la coordenada $\xi \in (0, \infty)$ utilizamos los polinomios de Laguerre $L_N(\xi)$ con función de peso $w(x) = e^{-x}$,
- para η los polinomios de Legendre $P_N(\eta)$ con función de peso $w(x) = 1$ resultan adecuados por estar definidos en $(-1, 1)$.

Las dos bases por si mismas cumplen las condiciones de Lagrange (2.37) con λ_i y μ_j como pesos en la cuadratura de Gauss, respectivamente. La expresión de las funciones base $f_i(\xi)$ y $g_j(\eta)$ se obtienen de (2.61) y están dadas por⁵

$$f_i(\xi) = (-1)^i (hx_i)^{1/2} \frac{L_{N_\xi}(\xi/h)}{\xi - hx_i} e^{-\xi/2h}, \quad (2.76)$$

$$g_j(\eta) = (-1)^{N_\eta-j} \sqrt{\frac{1-\eta_j^2}{2}} \frac{P_{N_\eta}(\eta)}{\eta - \eta_j}, \quad (2.77)$$

en donde h es un parámetro adimensional que reescala la coordenada ξ para ajustar el tamaño de la malla al sistema en consideración $\xi \equiv hx$. Un cálculo directo utilizando el ansatz (2.74) y las expresiones de las bases $f_i(\xi)$ (2.76) y $g_j(\eta)$ (2.77) nos da la ecuación de la malla:

$$\sum_{i'=1}^{N_\xi} \sum_{j'=1}^{N_\eta} [T_{ij'i'j'} + V(hx_i, \eta_j) \delta_{ij} \delta_{i'j'}] c_{i'j'} = \left(E - \frac{1}{2} mB \right) c_{i'j'}, \quad (2.78)$$

⁵Para su deducción ver el Apéndice (C)

donde los elementos de matriz de la energía cinética están dados por

$$T_{ij'j'} = \frac{2}{R^2} \left(\frac{\langle f_i | T_\xi | f_{i'} \rangle \delta_{jj'} + \langle g_j | T_\eta | g_{j'} \rangle \delta_{ii'}}{J_{ij}^{1/2} J_{i'j'}^{1/2}} + \frac{m^2 \delta_{ii'} \delta_{jj'}}{hx_i (hx_i + 2)(1 - \eta_j^2)} \right). \quad (2.79)$$

$V(hx_i, \eta_j)$ es el potencial efectivo (2.72) evaluado en los ceros ξ_i y η_j del polinomio de Laguerre $L_{N_\xi}(\xi)$ y Legendre $P_{N_\eta}(\eta)$, respectivamente. Las expresiones de los elementos de matriz $\langle f_i | T_\xi | f_{i'} \rangle$ y $\langle g_j | T_\eta | g_{j'} \rangle$ se presentan en el Apéndice D.

Entonces, como en el caso unidimensional, el problema de encontrar el valor de la energía total y una aproximación a la función de onda se reduce a diagonalizar la matriz (2.78).

Resultados

En las siguientes cuatro secciones de este capítulo se presentan los resultados obtenidos utilizando el método variacional (variacionales) y el método de malla de Lagrange (de malla) para los cuatro sistemas considerados: Li^{2+} , LiH^{3+} , LiHe^{4+} y Li_2^{5+} , en presencia de un campo magnético $B \leq 10^7$ a.u. En todos los sistemas se consideró el estado base $m = 0$ en la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero (protones infinitamente masivos). Para el caso de iones moleculares, el eje molecular se consideró paralelo a la dirección del campo magnético \mathbf{B} (configuración paralela).

En el caso de ausencia de campo magnético, los sistemas moleculares considerados no presentan un estado ligado. Sin embargo, los resultados muestran que para campos magnéticos suficientemente intensos, la curva de potencial como función de R comienza a desarrollar un mínimo para distancias internucleares finitas por lo que la curva de potencial presenta una barrera. Esto da una indicación teórica de la posible existencia de los iones moleculares Li_2^{5+} , LiHe^{4+} , y LiH^{3+} a partir de campos magnéticos del orden de $B_{th} \sim 2 \times 10^4$, $\sim 10^5$ y $\sim 10^6$ a.u. respectivamente. En el límite de R grande, la interacción dominante es la de un ion Li^{2+} con un núcleo (protón, partícula α o núcleo de litio), por lo que la interacción dominante es repulsiva y como consecuencia, la curva de potencial se aproxima asintóticamente por arriba a la energía del ion atómico Li^{2+} . Cuando los sistemas comienzan a existir, estos son metaestables hacia el decaimiento a Li^{2+} .

Los sistemas moleculares considerados presentan dos propiedades comunes a todos los sistemas Coulombianos en presencia de un campo magnético B : cuando la intensidad del campo magnético aumenta, estos llegan a ser más ligados (la energía de amarre crece) y más compactos (la distancia de equilibrio disminuye).

Los resultados se muestran en tablas donde se presenta la energía total E_t^{min} y la energía de amarre $E_b = B - E_t^{min}$. Para los iones moleculares Li_2^{5+} , LiHe^{4+} y

LiH^{3+} , además se incluye la posición de equilibrio R_{eq} , la energía de disociación $E_{diss} = E_t^{min} - E_t^{Li^{2+}}$ (que corresponde al decaimiento a Li^{2+}), la posición R_{max} del máximo de energía E_t^{max} en la curva de potencial y la altura de la barrera $\Delta E = E_t^{max} - E_t^{min}$. Se calculó el punto cero de la energía vibracional E_0^{vib} en la aproximación de oscilador armónico alrededor de la posición de equilibrio. R_{cross} es el valor de la distancia internuclear R más allá de la posición del máximo para el cual el valor de la energía es igual al valor de la energía del mínimo. Con los parámetros R_{eq} , R_{max} , R_{cross} y ΔE es posible dar una descripción cualitativa de la curva de potencial para cada uno de los sistemas moleculares.

Para los cálculos variacionales se implementó la rutina de minimización MINUIT de la biblioteca CERN-LIB y la rutina de integración multidimensional D01FCF de la biblioteca NAG-LIB. Los cálculos fueron realizados en una laptop MacBook Intel Core 2 Duo CPU a 2.4 GHz. Los cálculos de malla por su parte, fueron realizados en un servidor donde se implementó el software JADAMILU [22] para el cálculo de los eigenvalores.

3.1. El ion atómico Li^{2+}

El ion hidrogenoide Li^{2+} es un sistema que está presente para cualquier valor del campo magnético B , sin embargo, para posteriores comparaciones con los iones moleculares con contenido de litio, es necesario obtener valores muy precisos de las energías total y de amarre. La Tabla 3.1 presenta los resultados del estado base $1s_0$ del ion atómico Li^{2+} . Para cada valor del campo magnético se presentan los resultados obtenidos con el método variacional (renglón superior) y el método de malla de Lagrange (renglón inferior). Una comparación del valor de la energía total muestra que los resultados variacionales son mayores que los obtenidos con el método de malla de Lagrange. Su error absoluto es de ~ 0.01 Ry para $B = 2.1 \times 10^4$ a.u. y de ~ 0.04 Ry para $B = 10^6$ a.u., mientras que la precisión relativa en la energía de amarre en el mismo intervalo de campos magnéticos va de 0.005 % a 0.01 %. Esto es, con una función de prueba sencilla como (2.15) obtenemos resultados suficientemente precisos.

Una característica importante que se presenta y que ocurre en todos los sistemas considerados (ver más adelante) es que el número de puntos en la malla que son necesarios para obtener un valor confiable de la energía aumenta con el incremento en la intensidad del campo magnético. Para este ion atómico no fue posible obtener un resultado convergente para $B = 5 \times 10^6$ a.u. El mejor resultado aun es mayor que el obtenido con el método variacional y se presenta en la Tabla 3.1.

A partir de los resultados para este ion atómico, es posible calcular la energía total

B [a.u.]	E_t^{min} [Ry]	E_b^{min} [Ry]
2.1×10^4	20825.331	174.6695
	20825.3232	174.6768
5×10^4	49780.425	219.5746
	49780.4084	219.5916
10^5	99738.828	261.1723
	99738.7958	261.2042
5×10^5	499620.917	379.083
	499620.883	379.117
10^6	999560.377	439.623
	999560.340	439.660
5×10^6	4999395.71	604.29
	<4999396.4	>603.6
10^7	9999314.04	685.96

Tabla 3.1: Resultados para las energías total (E_t) y de amarre (E_b) para el estado base $1s_0$ del ion atómico Li^{2+} en un campo magnético B . Para cada valor del campo magnético, se presentan los resultados variacionales (renglón superior) y aquellos utilizando el método de malla de Lagrange (renglón inferior).

de cualquier otro ion hidrogenoide utilizando la siguiente relación de reescalamiento, la cual fue presentada en [23]

$$E_t(\mathcal{Z}, B) = \mathcal{Z}^2 E_t \left(1, \frac{B}{\mathcal{Z}^2} \right). \quad (3.1)$$

3.2. El ion molecular Li_2^{5+}

Los resultados obtenidos para el sistema compuesto de dos núcleos de litio y un electrón en presencia de un campo magnético B en configuración paralela son presentados en la Tabla 3.2. Para cada valor del campo magnético, la línea superior corresponde a los cálculos variacionales mientras que los obtenidos con el método de malla de Lagrange se presentan en la línea inferior. De manera consistente, los resultados de malla (cuando los cálculos convergen) son mejores que aquellos variacionales. Aún así, estos últimos con la función de prueba (2.17) de sólo 9 parámetros da buenos resultados: la precisión absoluta en la energía total va de 0.1 Ry a 0.2 Ry para campos magnéticos entre 2.1×10^4 a.u. a 10^6 a.u. Por su parte, la precisión

relativa en la energía de amarre esta entre 0.07 % – 0.05 % en el mismo intervalo de campos magnéticos. Como ya se había apuntado para el caso atómico, el número de puntos necesarios para obtener un resultado convergente en el método de malla, es mayor con el incremento del campo magnético B . Para $B = 10^7$ a.u. fue imposible obtener resultados convergentes.

Como ocurre con otros sistemas exóticos en presencia de un campo magnético B [8], la existencia del ion Li_2^{5+} es posible gracias al confinamiento inducido por dicho campo. En este caso, la curva de potencial comienza a desarrollar un mínimo cuando $B = 2.1 \times 10^4$ a.u. A este valor del campo magnético, la energía de disociación es positiva $E_{diss} > 0$, por lo que el sistema se presenta siendo inestable ante un decaimiento $\text{Li}_2^{5+} \rightarrow \text{Li}^{2+} + \text{Li}^{3+}$. Sin embargo la energía del punto cero del espectro vibracional (en la aproximación armónica) es mayor que la altura de la barrera, por lo que el sistema es aún inestable ante vibraciones. No es sino hasta un campo $B = 5 \times 10^4$ a.u. que el mínimo es suficientemente profundo para mantener al menos un estado vibracional. Con el incremento del campo magnético la altura de la barrera y la energía vibracional aumentan: la razón $\Delta E/E_0^{vib}$ va de ~ 6 para $B = 5 \times 10^4$ a.u. hasta ~ 23 para $B = 10^7$ a.u. En contraste la energía de disociación $E_{diss} = E_T^{min} - E_T^{\text{Li}^{2+}}$ disminuye y para $B = 10^6$ es negativa. Esto es una indicación de que para este valor del campo magnético el ion molecular llega a ser estable ante el decaimiento $\text{Li}_2^{5+} \rightarrow \text{Li}^{2+} + p$. Este sistema presenta un comportamiento típico de los sistemas en campos magnéticos [8]: conforme la intensidad del campo magnético aumenta, el sistema se vuelve más compacto (la distancia internuclear disminuye) y más ligado (la energía de amarre aumenta).

Similar a la relación de reescalamiento para átomos hidrogenoides (3.1), existe una relación de reescalamiento para el caso de moléculas diatómicas homonucleares de un solo electrón la cual esta dada por

$$E_t(\mathcal{Z}, B, R) = \mathcal{Z}^2 E_t(1, B/\mathcal{Z}^2, \mathcal{Z}R) + \frac{2\mathcal{Z}(\mathcal{Z} - 1)}{R}. \quad (3.2)$$

Aunque con esta relación podemos mapear la curva de potencial de un sistema con número atómico \mathcal{Z} a otro con $\mathcal{Z} = 1$, no es posible tener una correspondencia entre mínimos de diferentes sistemas.

B [a.u.]	R_{eq} [a.u.]	E_t^{min} [Ry]	E_b [Ry]	E_{diss} [Ry]	R_{max} [a.u.]	ΔE [Ry]	E_0^{vib} [Ry]	R_{cross} [a.u.]
2.1×10^4	0.211	20854.933	145.067	29.603	0.234	0.014	0.11	0.247
	0.2118	20854.8373	145.1627	29.5141	0.232	0.0096	0.11	0.2118
5×10^4	0.139	49809.483	190.517	29.058	0.252	2.90	0.48	0.37
	0.1394	49809.3904	190.6096	28.9820	0.252	2.8843	0.48	0.3655
10^5	0.111	99764.908	235.092	26.080	0.245	7.99	0.76	0.45
	0.1107	99764.8113	235.1887	26.0155	0.246	7.98	0.76	0.4451
5×10^5	0.071	499628.776	371.224	7.859	0.225	31.51	1.69	1.56
	0.0707	499628.631	371.369	7.748	0.2246	31.6	1.69	...
10^6	0.060	999554.225	445.775	-6.15	0.215	48.06	2.33	
	0.0597	999554.020	445.980	-6.32	2.26	
10^7	0.037	9999225.689	774.311	-88.35	0.186	138.59	5.98	

Tabla 3.2: Resultados del ion molecular Li_2^{5+} en un campo magnético B . Para cada valor de B tenemos (1) la distancia internuclear de equilibrio R_{eq} , (2) las energías total E_t^{min} y de amarre $E_b = B - E_t^{min}$ calculadas con el método variacional (linear superior) y con el método de malla de Lagrange (linea inferior); (3) la energía de disociación $E_{diss} = E_t^{min} - E_t^{\text{Li}^{2+}}$ (cuando $E_{diss} < 0$ el sistema es estable ante un decaimiento hacia el ion atómico Li^{2+}), (4) la posición del máximo en la curva de potencial R_{max} (ver Fig. 3.1), (5) la altura de la barrera $\Delta E = E_t^{max} - E_t^{min}$, (6) la energía vibracional del punto cero E_0^{vib} y R_{cross} que es la distancia en la cual $E_t = E_t^{min}$.

La forma de la curva de la energía total como función de la distancia internuclear R es típica para todos los campos magnéticos considerados y se presenta en la Figura 3.1. Por otra parte, la Figura 3.2 muestra la evolución de la distribución electrónica como función de la distancia internuclear R para el estado base $1\sigma_g$ de este ion molecular en un campo magnético $B = 10^6$ a.u. Tres valores de R están presentes: $R_{eq} \approx 0.06$, $R_{max} \approx 0.21$ y $R = 1$ a.u. En equilibrio la distribución electrónica presenta dos máximos simétricos sobrepuestos centrados en la posición de los núcleos de litio. Conforme la distancia internuclear aumenta, los máximos siguen la posición de los núcleos hasta tener dos máximos independientes que corresponden a dos iones atómicos Li^{2+} . Esta imagen se presenta para todos los valores del campo magnético estudiado.

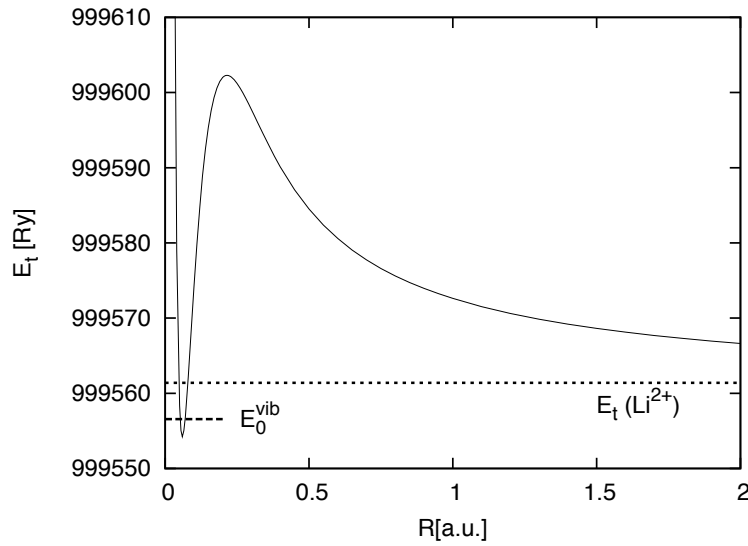


Figura 3.1: Energía total del estado base $1\sigma_g$ del ion molecular Li_2^{5+} en configuración paralela al campo magnético $B = 10^6$ a.u. como función de la distancia internuclear R . La línea punteada indica el valor de la energía del ion atómico Li^{2+} mientras que la línea achurada, el valor de la energía de punto cero vibracional. En el mínimo $R_{eq} \approx 0.06$ a.u.

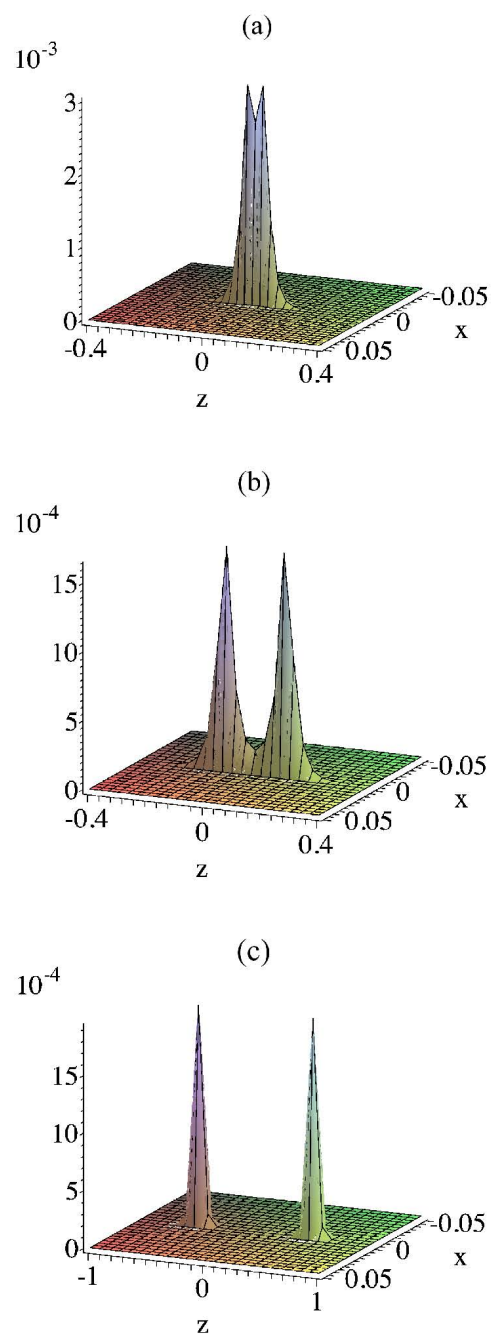


Figura 3.2: Evolución de la distribución electrónica $\int |\psi_0(x, y, z)|^2 dy$ para el estado base $1\sigma_g$ del ion molecular Li_2^{5+} en presencia de un campo magnético $B = 10^6$ a.u. para diferentes valores de la distancia internuclear: (a) $R_{eq} \approx 0.06$, (b) $R_{max} \approx 0.21$ y (c) $R = 1.0$ a.u.

3.3. El ion molecular LiHe^{4+}

La Tabla 3.3 muestra los resultados para el ion molecular constituido de un núcleo de litio, una partícula α y un electrón en presencia de un campo magnético B en configuración paralela. Para cada valor de B los renglones superior e inferior indican los resultados obtenidos con el método variacional y el de malla de Lagrange, respectivamente. El carácter asimétrico de este sistema se ve reflejado en los dos métodos utilizados: (1) en los cálculos variacionales la función de prueba *asimétrica* (2.23) tiene seis parámetros adicionales respecto al caso simétrico Li_2^{5+} de nueve parámetros, (2) en el método de malla el número de puntos necesarios para tener un resultado convergente para un valor dado del campo magnético B dado es mayor que el respectivo para el caso simétrico Li_2^{5+} . La intensidad del campo magnético a la cual ya no fue posible obtener resultados confiables (no convergentes) es de $B = 5 \times 10^6$ a.u.

Al comparar ambos resultados, vemos que con la función de prueba (2.23) se obtienen buenos resultados: el error absoluto en la energía total va de ~ 0.08 Ry a ~ 0.1 Ry cuando $B \in (10^5 - 10^6)$ a.u., mientras que el error relativo en la energía de amarre se mantiene en $\sim 0.03\%$ en el mismo rango de campos magnéticos.

Cuando la intensidad del campo magnético alcanza el valor de $B = 2.1 \times 10^4$ a.u., el sistema simétrico Li_2^{5+} comienza a estar presente, aunque esto no es suficiente para mantener ligado al sistema asimétrico LiHe^{4+} . Es decir tenemos $\text{Li}^{2+} + \alpha$. No es sino hasta que $B = 10^5$ a.u. que la curva de potencial comienza a desarrollar un mínimo a una distancia internuclear de $R_{eq} = 0.110$ a.u. El sistema se presenta siendo inestable ante el decaimiento $\text{LiHe}^{4+} \rightarrow \text{Li}^{2+} + \alpha$. Sin embargo, en el umbral de campo magnético la altura de la barrera de potencial es menor que la energía de punto cero vibracional $E_0^{vib} > \Delta E$. El sistema resulta inestable ante vibraciones. Para $B \gtrsim 5 \times 10^5$ a.u., la curva de potencial es capaz de mantener más de un estado vibracional. Si continuamos incrementando la intensidad del campo magnético, la altura de la barrera aumenta y el sistema se vuelve mas estable ante vibraciones, *i.e.* la razón $\Delta E/E_0^{vib}$ va de ~ 5 para $B = 5 \times 10^5$ a.u. a ~ 12 para $B = 10^7$ a.u. A la vez, la energía de disociación $E_{diss} = E_t^{min} - E_t^{\text{Li}^{2+}}$ decrece y finalmente para $B \sim 10^7$ a.u., la energía total llega a ser menor que la energía total del ion atómico Li^{2+} . El sistema llega a ser estable ante el decaimiento $\text{LiHe}^{4+} \rightarrow \text{Li}^{2+} + \alpha$. Sin embargo, aunque $E_{diss} < 0$ para $B = 10^7$, el sistema pudiera ser metaestable respecto a vibraciones ya que $E_0^{vib} > E_{diss}$. Una curva de potencial típica se presenta en la Figura 3.3 la cual corresponde al campo $B = 10^6$ a.u.

B [a.u.]	R_{eq} [a.u.]	E_t^{min} [Ry]	E_b [Ry]	E_{diss} [Ry]	R_{max} [a.u.]	ΔE [Ry]	E_0^{vib} [Ry]	R_{cross} [a.u.]
10^5	0.110	99775.455	224.545	36.628	0.144	0.40	0.56	0.1663
	0.1101	99775.3783	224.6217	36.5825	0.144	0.3917	0.55	0.1661
5×10^5	0.067	499654.950	345.050	34.033	0.136	9.229	1.72	0.2268
	0.067	499654.857	345.142	33.974	0.136	9.213	1.57	0.2267
10^6	0.057	999589.934	410.066	29.557	0.130	16.630	2.31	0.2679
	0.0568	999589.810	410.190	29.470	0.130	16.610	2.30	...
5×10^6	0.040	4999404.74	595.26	9.02	0.117	44.40	4.26	0.940
10^7	0.035	9999309.05	690.95	-4.99	0.111	61.42	5.35	

Tabla 3.3: Resultados del ion molecular LiHe⁴⁺ en un campo magnético B . Para cada valor de B tenemos (1) la distancia internuclear de equilibrio R_{eq} , (2) las energías total E_t^{min} y de amarre $E_b = B - E_t^{min}$ calculadas con el método variacional (linea superior) y con el método de malla de Lagrange (linea inferior); (3) la energía de disociación $E_{diss} = E_t^{min} - E_t^{Li^{2+}}$ (cuando $E_{diss} < 0$ el sistema es estable ante un decaimiento hacia el ion atómico Li²⁺), (4) la posición del máximo en la curva de potencial R_{max} (ver Fig. 3.3), (5) la altura de la barrera $\Delta E = E_t^{max} - E_t^{min}$, (6) la energía vibracional del punto cero E_0^{vib} y R_{cross} que es la distancia en la cual $E_t = E_t^{min}$.

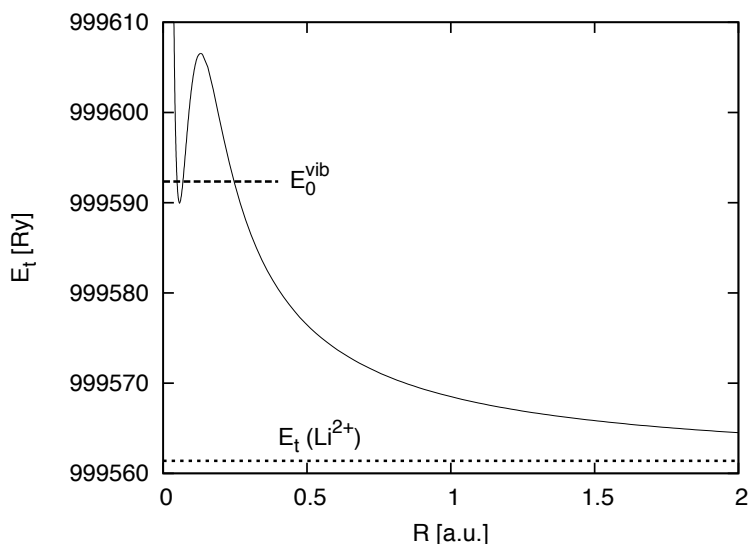


Figura 3.3: Energía total para el estado base 1σ del ion molecular LiHe^{4+} en presencia de un campo magnético $B = 10^6$ a.u. en configuración paralela. La línea punteada indica la energía del ion atómico Li^{2+} y la línea achurada el valor de la energía de punto cero vibracional. En el equilibrio $R_{eq} \approx 0.057$ a.u.

La Figura 3.4 presenta la distribución electrónica del ion molecular LiHe^{4+} en el estado base 1σ con un campo magnético de $B = 10^6$ a.u. Se muestran para tres diferentes distancias internucleares: $R_{eq} \approx 0.06$, $R_{max} \approx 0.13$ y $R_{cross} \approx 0.27$ a.u. Como es de esperarse, el perfil de la distribución es asimétrico: en la configuración de equilibrio, está caracterizada por un máximo en la posición del núcleo de litio y un hombro el cual es debido a la presencia de la partícula α . Con el aumento de la distancia internuclear, la distribución electrónica tiende a ser simétrica alrededor del núcleo de litio y el hombro cada vez menos pronunciado. Este comportamiento de enlace iónico es típico de todos los campos magnéticos estudiados.

Una imagen más clara de esta evolución se tiene si sólo presentamos la dependencia en la coordenada z , *i.e.* $\iint |\psi_0(x, y, z)|^2 dx dy$. En la Figura 3.5 presentamos este caso para $B = 10^6$ a.u. y $B = 5 \times 10^6$ a.u. Podemos observar además cómo la nube electrónica resulta elongada en la dirección z cuando el campo magnético se incrementa.

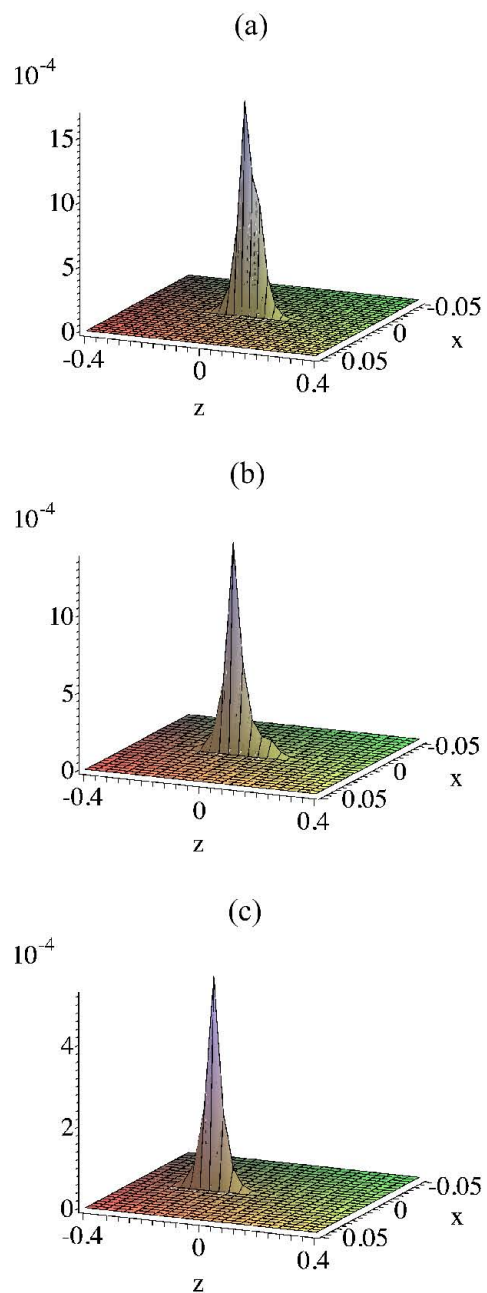


Figura 3.4: Distribución electrónica $\int |\psi_0(x, y, z)|^2 dy$ para el ion molecular LiHe^{4+} en un campo magnético $B = 10^6$ a.u. como función de la distancia internuclear: (a) $R_{eq} \approx 0.06$, (b) $R_{max} \approx 0.13$ y (c) $R_{cross} \approx 0.27$ a.u.

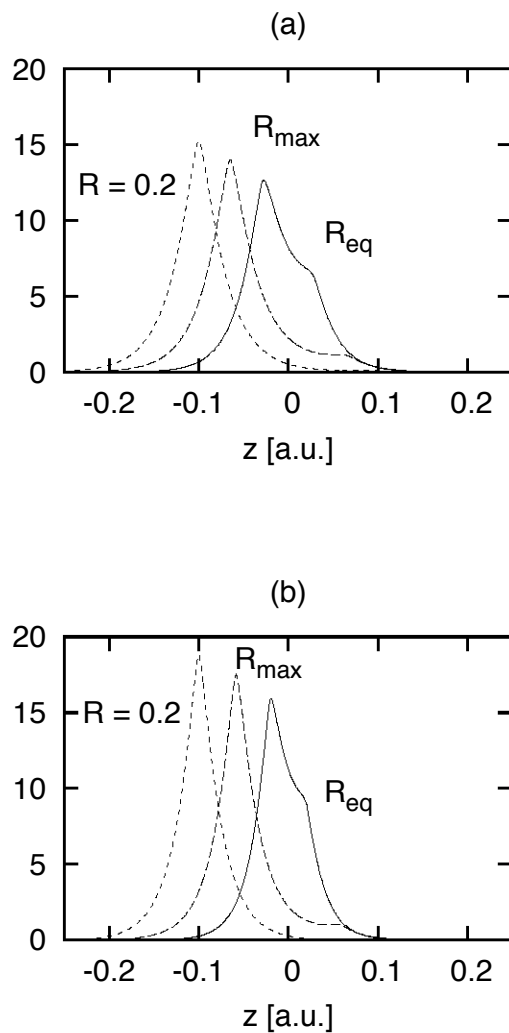


Figura 3.5: Evolución del perfil en z de la distribución electrónica $\iint |\psi_0(x, y, z)|^2 dx dy$ del ion molecular LiHe^{4+} como función de la distancia internuclear: R_{eq} , R_{max} y $R = 0.2$ a.u. Se presenta para dos valores del campo magnético: (a) $B = 10^6$ a.u. y (b) $B = 5 \times 10^6$ a.u.

3.4. El ion molecular LiH^{3+}

De los iones moleculares con $Z \leq 3$ el sistema compuesto de un núcleo de litio, un protón y un electrón resulta el sistema más asimétrico y el último en ser un sistema ligado. Solo para $B = 10^6$ a.u. la curva de potencial comienza a desarrollar un mínimo a una distancia internuclear $R \approx 0.06$ a.u., aunque no es capaz de soportar un nivel vibracional *i.e.* $E_0^{vib} > \Delta E$. Solamente cuando la intensidad del campo magnético es de $B \gtrsim 5 \times 10^6$ a.u. el sistema puede soportar al menos el punto cero vibracional. Para una intensidad del campo magnético dada, la Tabla 3.4 presenta los resultados del estado base 1σ de los cálculos variacionales (renglón superior) y de malla (renglón inferior cuando es posible obtenerlos). Debido a la mayor asimetría presente, este sistema requirió más puntos en la malla que en los iones moleculares LiH^{4+} y Li_2^{5+} para obtener resultados convergentes y sólo fue posible obtener resultados confiables para $B = 10^6$ a.u. Con la función de prueba (2.23) los resultados variacionales son bastante precisos: para este campo magnético, la precisión absoluta en la energía total es de ~ 0.2 Ry, mientras que el error relativo en la energía de amarre es de 0.04 %. En este sistema $E_t^{min} > E_t^{\text{Li}^{2+}}$ para todos los campos magnéticos por lo que permanece inestable ante un decaimiento $\text{LiH}^{3+} \rightarrow \text{Li}^{2+} + p$. Para el caso de $B = 5 \times 10^6$ a.u., en la Tabla 3.4 se presentan los mejores resultados obtenidos con el método de malla de Lagrange, los cuales por supuesto son cálculos que aun no convergen.

B [a.u.]	R_{eq} [a.u.]	E_t^{min} [Ry]	E_b [Ry]	E_{diss} [Ry]	R_{max} [a.u.]	ΔE [Ry]	E_0^{vib} [Ry]	R_{cross} [a.u.]
10^6	0.0621	999587.579	412.421	27.20	0.092	0.95	1.741	0.1173
	0.0622	999587.42	412.57	27.08	0.0928	0.96		0.1175
5×10^6	0.0415	4999419.11	580.89	23.39	0.089	8.4	4.403	0.1668
	0.0415	<4999419.3	>580.7
10^7	0.0360	9999333.65	666.35	19.61	0.087	14.2	5.385	0.2048

Tabla 3.4: Resultados del ion molecular LiH^{4+} en un campo magnético B . Para cada valor de B tenemos (1) la distancia internuclear de equilibrio R_{eq} , (2) las energías total E_t^{min} y de amarre $E_b = B - E_t^{min}$ calculadas con el método variacional (línea superior) y con el método de malla de Lagrange (línea inferior); (3) la energía de disociación $E_{diss} = E_t^{min} - E_t^{\text{Li}^{2+}}$, (4) la posición del máximo en la curva de potencial R_{max} (ver Fig. 3.6), (5) la altura de la barrera $\Delta E = E_t^{max} - E_t^{min}$, (6) la energía vibracional del punto cero E_0^{vib} y R_{cross} que es la distancia en la cual $E_t = E_t^{min}$.

La curva de potencial para $B = 5 \times 10^6$ a.u. se muestra en la Figura 3.6. Esta curva es típica para todos los valores de campo magnético considerados.

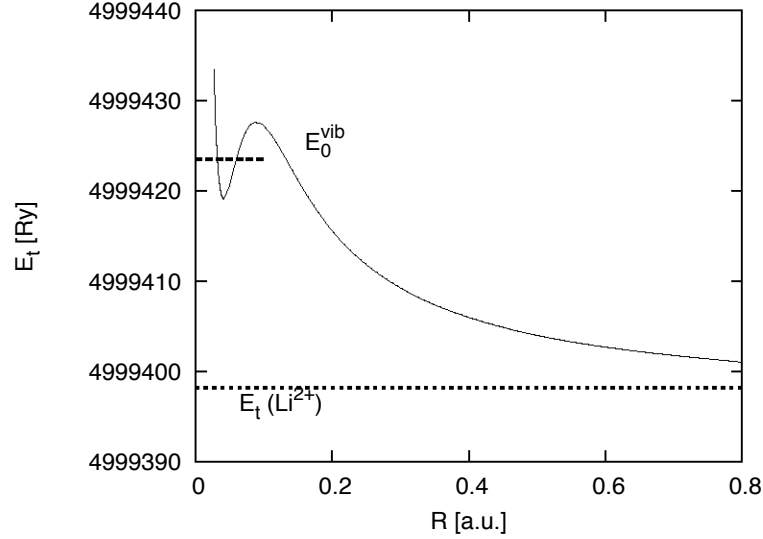


Figura 3.6: Energía total del estado 1σ del ion molecular LiH^{3+} en configuración paralela al campo magnético $B = 5 \times 10^6$ a.u. como función de la distancia internuclear R . La línea punteada indica la energía total del ion molecular Li^{2+} y la línea achurada muestra la energía de punto cero vibracional. El mínimo en la curva de potencial ocurre un $R_{eq} \approx 0.0415$ a.u.

La Figura 3.7 muestra la distribución electrónica del estado base en un campo magnético $B = 10^6$ a.u. para tres valores de la distancia internuclear: $R_{eq} \approx 0.06$, $R_{max} \approx 0.09$ y $R_{cross} \approx 0.12$ a.u. La configuración de equilibrio está caracterizada por un máximo localizado en la posición del núcleo de litio. La ligera asimetría en esta distribución, es debida a la presencia del protón. Con el incremento de la distancia internuclear la nube electrónica sigue la posición del núcleo de litio y se vuelve más simétrica. Esto se puede ver más claramente en la Figura 3.8 donde se presenta la distribución electrónica como función de la coordenada z . Se presentan para dos valores del campo magnético: $B = 10^6$ a.u. y $B = 5 \times 10^6$ a.u. Podemos ver además cómo con el incremento del campo magnético la distribución electrónica es deformada a lo largo del eje z .

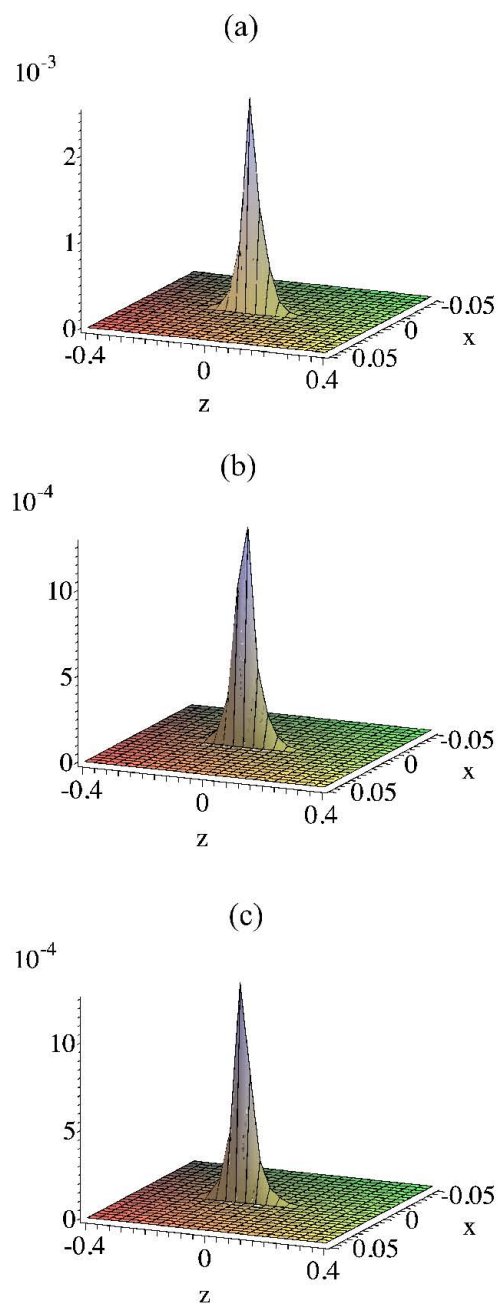


Figura 3.7: Distribución electrónica $\int |\psi_0(x, y, z)|^2 dy$ del estado base 1σ para el ion molecular LiH^{3+} en un campo magnético $B = 10^6$ a.u. Se muestra la evolución como función de la distancia internuclear: (a) $R \approx 0.06$, (b) $R \approx 0.09$ y (c) $R \approx 0.12$ a.u.

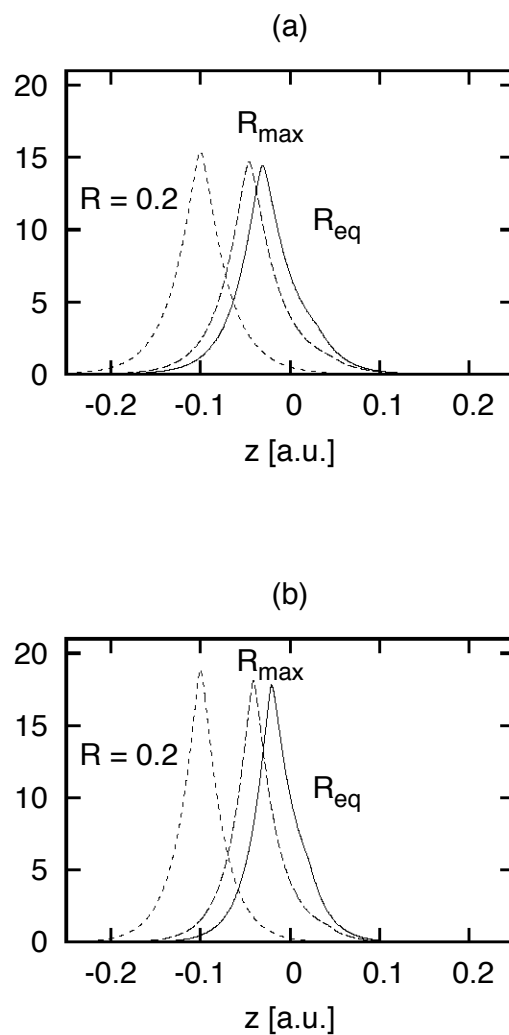


Figura 3.8: Perfil en la coordenada z de la distribución electrónica $\int \int |\psi_0(x, y, z)|^2 dx dy$ del estado base 1σ del ion molecular LiH^{3+} a diferentes distancias internucleares: R_{eq} , R_{max} , $R = 0.2$ a.u. Se muestra para dos valores del campo magnético: (a) $B = 10^6$ a.u. y (b) $B = 5 \times 10^6$ a.u.

Discusión

En esta parte se presentó un estudio dentro del dominio no-relativista del estado base para iones atómico-moleculares de un solo electrón con contenido de litio: Li^{2+} , LiH^{3+} , LiHe^{4+} y Li_2^{5+} , en presencia de un campo magnético $B \leq 10^7$ a.u dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero. Para ello, consideramos dos métodos los cuales se complementan uno al otro: el *método variacional* y el *método de malla de Lagrange*.

A partir de los resultados obtenidos, tenemos claras indicaciones teóricas de que los iones moleculares exóticos Li_2^{5+} , LiHe^{4+} y LiH^{3+} comienzan a existir como estados metaestables en los umbrales de campo magnético $B_{th} \sim 2 \times 10^4, \sim 10^5$ y $\sim 10^6$ a.u., respectivamente. Para estos valores del campo magnético, cada ion molecular comienza a existir con una energía de amarre siempre por debajo de la energía de amarre del ion atómico Li^{2+} . De manera gráfica esto se muestran en la Figura 3.9 donde se presentan las energías de amarre para los sistemas considerados: Li^{2+} (línea negra), Li_2^{5+} (línea roja), LiHe^{4+} (línea verde) y LiH^{3+} (línea azul). El cruce con la energía de amarre del ion atómico Li^{2+} indica que el sistema llega a ser estable ante un decaimiento hacia este ion (ver abajo).

La Figura 3.10 muestra gráficamente el comportamiento de algunas de las energías presentadas en las tablas 3.2, 3.3 y 3.4 para los tres sistemas considerados: Li_2^{5+} en rojo, LiHe^{4+} en verde y LiH^{3+} en azul. Tanto la energía de punto cero vibracional E_0^{vib} (línea continua) como la altura de la barrera ΔE (línea achurada) aumentan con el incremento del campo magnético. En el umbral de existencia, los iones son inestables ante vibraciones ya que $\Delta E < E_0^{vib}$. El cruce ocurre cuando $\Delta E = E_0^{vib}$ y finalmente para campos más intensos los pozos de potencial llegan a ser suficientemente profundos para soportar al menos un estado vibracional (longitudinal) y los sistemas llegan a ser estables ante vibraciones, *i.e.* $\Delta E > E_0^{vib}$. Las líneas punteadas presentan las energías de disociación que decrecen con el campo B . Eventualmente,

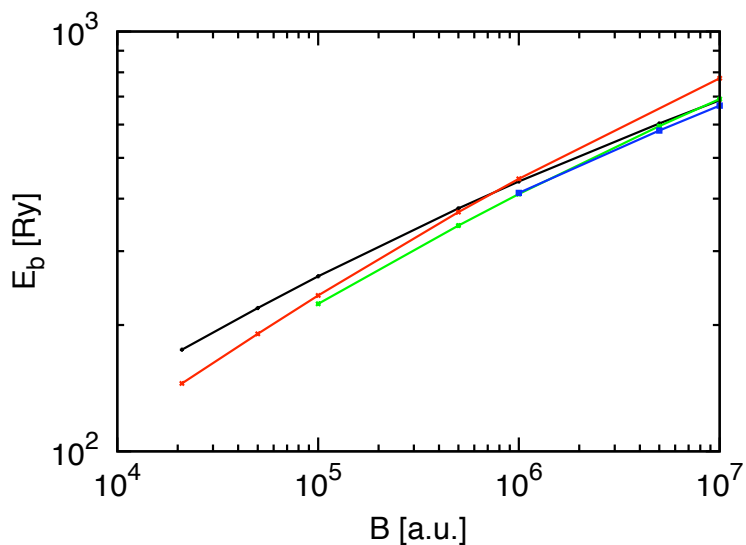


Figura 3.9: Energía de amarre del estado base como función del campo magnético B para los iones atómico-moleculares con contenido de litio: Li^{2+} (negro), Li^{5+} (rojo), LiHe^{4+} (verde) y LiH^{3+} (azul).

el ion Li_2^{5+} , llega a ser estable para un campo $B \simeq 10^6$. Aunque pareciera que esto mismo ocurre para el ion LiHe^{4+} para $B \simeq 10^7$ a.u. ($E_b^{\text{Li}^{2+}} \lesssim E_b^{\text{LiHe}^{4+}}$ Figura 3.9) aun resulta ser inestable hacia $\text{LiHe}^{4+} \rightarrow \text{Li}^{2+} + \alpha$ vía vibraciones longitudinales, ya que $E_0^{vib} > |E_{diss}|$. El ion LiH^{3+} , por su parte, permanece inestable hacia el decaimiento $\text{LiH}^{3+} \rightarrow \text{Li}^{2+} + p$ para todo el rango de campos magnéticos considerados $B \leq 10^7$ a.u.

En todos los casos los resultados obtenidos con el método de malla de Lagrange mejoraron los resultados obtenidos con el método variacional para campos magnéticos $B \lesssim 10^6$ a.u. Sin embargo, para campos magnéticos $B > 10^6$ a.u., no fue posible obtener resultados convergentes con el método de malla. Las precisiones relativas en la energía de amarre para $B \simeq 10^6$ a.u., son: $\sim 0.05\%$, $\sim 0.03\%$, $\sim 0.04\%$, para Li_2^{5+} , LiHe^{4+} , LiH^{3+} , respectivamente.

Todos los iones moleculares presentan un comportamiento típico: con el incremento del campo magnético los sistemas llegan a ser más compactos (las distancias de equilibrio disminuyen) y más ligados (la energía de amarre se incrementa). La Figura 3.11 presenta las tres distancias relevantes para los sistemas considerados: Li_2^{5+} en rojo, LiHe^{4+} en verde y LiH^{3+} en azul. Claramente, el comportamiento es muy similar para los tres sistemas: las distancias de equilibrio R_{eq} (líneas continuas) y la posición de los máximos R_{max} (líneas achuradas) decrecen como función del campo magnético, contrario a lo que ocurre con la posición de los puntos de cruce R_{cross} (líneas punteadas), los cuales son crecientes con el campo y terminan cuando

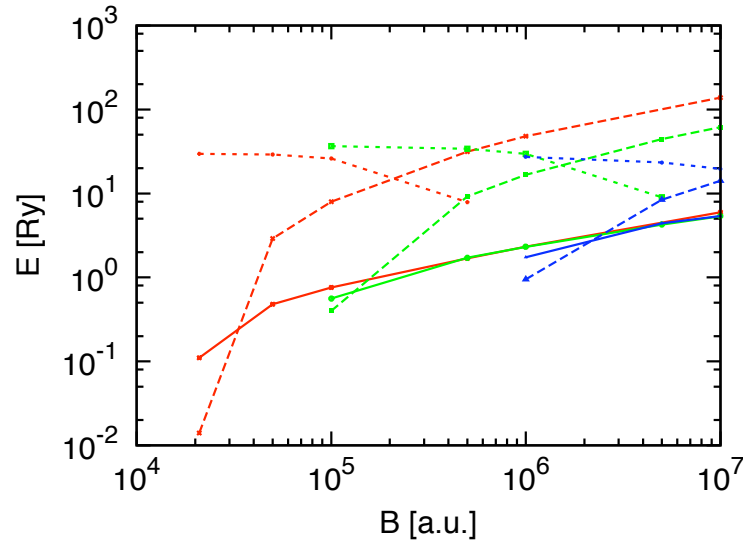


Figura 3.10: Energía cero vibracional (línea continua), altura de la barrera (línea achurada) y energía de disociación (línea punteada) para el estado base de los iones moleculares considerados: Li^{5+} (rojo), LiHe^{4+} (verde) y LiH^{3+} (azul) como función del campo magnético B .

el sistema llega a ser estable ante un decaimiento al ion atómico Li^{2+} .

Para un campo magnético B donde todos los iones moleculares presentan un mínimo en la curva de potencial capaz de soportar al menos un estado vibracional encontramos una jerarquía en la energía de amarre,

$$E_b^{\text{Li}_2^{5+}} > E_b^{\text{LiHe}^{4+}} > E_b^{\text{LiH}^{3+}},$$

esto es, el sistema molecular con contenido de litio que presenta la mayor simetría resulta ser el más ligado: Li_2^{5+} . Si además, consideramos otros sistemas de dos núcleos y un solo electrón [12]: He_2^{3+} , HeH^{2+} y H_2^+ , en un campo magnético $10^6 \leq B \leq 10^7$ a.u., la jerarquía en las energías de ionización es:

$$E_b^{\text{Li}_2^{5+}} > E_b^{\text{LiHe}^{4+}} > E_b^{\text{LiH}^{3+}} > E_b^{\text{He}_2^{3+}} > E_b^{\text{HeH}^{2+}} > E_b^{\text{H}_2^+}.$$

La energía de ionización crece como función de la carga total de los núcleos. En el caso de la misma carga la mayor energía de amarre corresponde a la presencia del núcleo con mayor carga.

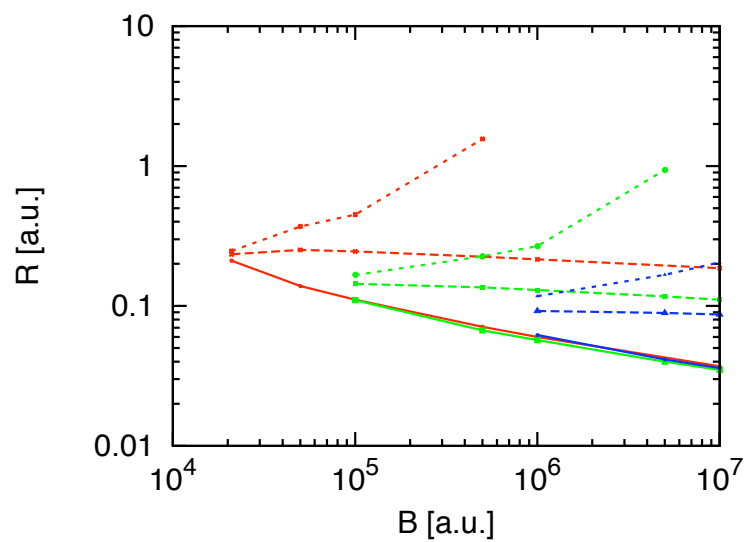


Figura 3.11: Distancias relevantes del estado base para los iones moleculares Li^{5+} (rojo), LiHe^{4+} (verde) y LiH^{3+} (azul) como función del campo magnético B . En cada caso se presentan las distancias de equilibrio R_{eq} (líneas continuas), la posición de los máximos R_{max} (líneas achuradas) y los puntos de cruce R_{cross} (líneas punteadas).

Parte II

El ion molecular exótico H_4^{3+} en un campo magnético

El ion H_4^{3+}

En esta segunda parte se considera la cadena hidrogenoide H_4^{3+} formada de cuatro protones y un electrón colocados en presencia de un campo magnético B . La fuerza de Lorentz generada por el campo magnético induce un confinamiento en la dirección perpendicular. Así, un modelo electrostático consiste en considerar al sistema como unidimensional (ver Figura 1.1). En esta imagen, la distancia inter-protónica es R . Al considerar *fracciones* de carga del electrón de $Z_e = -1/3$ en la posición intermedia a los protones, la energía Coulombiana es negativa $E_C < 0$, dando una indicación de que el sistema pudiera estar presente para campos magnéticos suficientemente intensos. La razón de dividir la carga del electrón en tres partes, se debe a que la distribución electrónica presenta tres máximos (ver más adelante). La primera evidencia teórica de la existencia del estado base $1\sigma_g$ de este sistema se dio en [24] donde se muestra que la curva de potencial comienza a desarrollar un mínimo para $B = 4.414 \times 10^9$ Gauss ($B \sim 18782.9787$ a.u.). Algunos estudios posteriores mostraron que el umbral de existencia es: $B = 3 \times 10^{13}$ Gauss ($B \sim 12765.9574$ a.u.) [15].

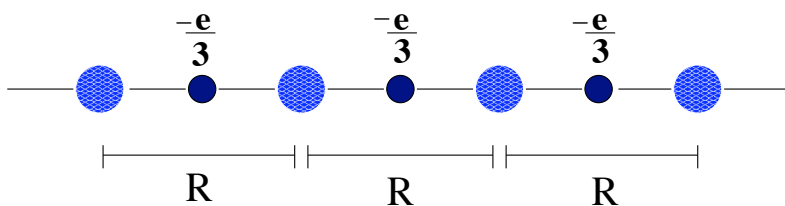


Figura 1.1: Imagen electrostática de la cadena hidrogenoide H_4^{3+} : los cuatro protones están alineados (círculos grandes) y entre ellos hay un tercio de la carga del electrón (círculos pequeños). R es la distancia entre los protones.

A partir del trabajo realizado en [24] y [15] sobre el ion molecular H_4^{3+} en un campo magnético intenso, se extiende el rango de campos magnéticos hasta $B = 10^7$ a.u. en

donde las correcciones relativistas aun no son importantes [13]. Al igual que en los trabajos mencionados, se utiliza el *método variacional*. En el análisis realizado en [15] se empleó una función de prueba muy completa de 48 parámetros variacionales (45 en total: 2 menos considerando la configuración simétrica y uno menos bajo la condición de normalización, ver más adelante). El objetivo de esta parte de la tesis, es estudiar el estado base $1\sigma_g$ ($m = 0$) y el estado excitado $1\pi_u$ ($m = -1$) considerando una función de prueba sencilla la cual es un caso particular de la utilizada en [15]. No obstante, los resultados obtenidos son suficientemente precisos.

1.1. El hamiltoniano

En este estudio se considera la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero en donde los protones se toman como infinitamente masivos. Consideramos también que los protones se encuentran sobre una línea recta (configuración lineal) la cual es paralela a la dirección del campo magnético (configuración paralela). Haciendo corresponder el eje molecular con el eje z del sistema de coordenadas y el origen con punto medio a los protones internos, la posición de los protones es: $(0, 0, -R_1)$, $(0, 0, -R_2)$, $(0, 0, R_3)$ y $(0, 0, R_4)$. En la configuración simétrica, que es la que consideramos, $R_1 = R_4$ y $R_2 = R_3$. En la Figura 1.2 se presenta esquemáticamente este sistema.

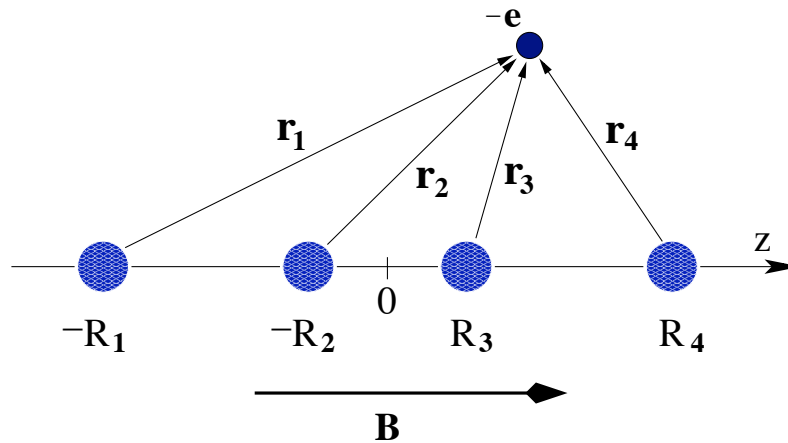


Figura 1.2: Representación esquemática del un ion molecular H_4^{3+} en presencia de un campo magnético B .

Por la simetría azimutal de este ion, el sistema de coordenadas más adecuado son las coordenadas cilíndricas (ρ, ϕ, z) . La distancia entre el electrón y el i -ésimo protón es $r_i = \sqrt{\rho^2 + (z - z_i)^2}$ con z_i las coordenadas de cada protón sobre el eje z . La componente z del momento angular total es una constante de movimiento con ei-

genvalor $|m| = 0, 1, 2, \dots$. Con esta notación, y considerando el potencial vectorial en la norma simétrica

$$\mathbf{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0), \quad (1.1)$$

el hamiltoniano es ¹

$$\hat{\mathcal{H}} = -\Delta + mB + \frac{B^2}{4}\rho^2 + V(\rho, z). \quad (1.2)$$

Para el estado base $m = 0$. La energía Coulombiana $V(\rho, z)$ está dada por

$$V(\rho, z) = -\frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} - \frac{2}{r_3} - \frac{2}{r_4} + \frac{4}{R_1 - R_2} + \frac{4}{R_1 + R_2} + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}. \quad (1.3)$$

1.2. El método variacional

Así como en los estudios realizados en [24] y [15], sobre la cadena hidrogenoide H_4^{3+} en un campo magnético B , en esta tesis también utilizamos el método variacional, por lo cual el punto importante consiste en proponer funciones de prueba adecuadas.

1.2.1. La función de prueba

Siguiendo los criterios físicos establecidos en la Sección 2.1.3, la función de prueba es un producto de cuatro funciones hidrogenoides (una por cada protón): $e^{-\alpha_i r_i}$ y de los orbitales de Landau más bajos con número cuántico magnético m : $\rho^{|m|} e^{im\phi} e^{-\beta \frac{B}{4} \rho^2}$. El término general j -ésimo en la función de prueba es

$$\begin{aligned} \psi_{p_m}^{(j)} &= \rho^{|m|} e^{im\phi} e^{-\sum_{i=1}^4 \alpha_i^{(j)} r_i} e^{-\beta^{(j)} \frac{B}{4} \rho^2} \\ &= \rho^{|m|} e^{im\phi} e^{-\xi^{(j)}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \beta)}, \end{aligned} \quad (1.4)$$

donde se definió

$$\xi^{(j)}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \beta) = \sum_{i=1}^4 \alpha_i^{(j)} r_i + \frac{\beta^{(j)} B \rho^2}{4}. \quad (1.5)$$

La elección de los parámetros $\alpha_i^{(j)}$ en cada j -ésimo término de la función de prueba, describe cierta situación física (ver más adelante). La función de prueba total es una

¹La interacción con el espín del electrón es un termino constante y solo modifica el nivel cero de la energía por lo que no se considera.

combinación lineal de los diferentes términos (1.4)

$$\begin{aligned}\Psi_{p_m} &= \sum_j A_j \psi_{p_m}^{(j)} \\ &= \rho^{|m|} e^{im\phi} \sum_j A_j e^{-\xi^{(j)}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \beta)}.\end{aligned}\quad (1.6)$$

y la suma se extiende sobre el número de términos que se usen. La función para el estado base ($m = 0$) la definimos como Ψ_{p_0}

$$\Psi_{p_0} \equiv \sum_j A_j e^{-\xi^{(j)}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \beta)} \quad (1.7)$$

y como \mathcal{U}_m al factor que depende de m

$$\mathcal{U}_m \equiv \rho^{|m|} e^{im\phi}. \quad (1.8)$$

Con ello la función de prueba la reescribimos como

$$\Psi_{p_m} = \mathcal{U}_m \Psi_{p_0}. \quad (1.9)$$

1.2.2. Rotación de Norma

Como se verá a continuación, la función de prueba para estados excitados con $m \neq 0$ tiene la misma estructura que aquella para el estado base ($m = 0$), sin embargo, esto resulta en una transformación del hamiltoniano original a través de una “rotación de norma” con el operador \mathcal{U}_m (1.8). Consideremos solamente el integrando en el numerador de la expresión para la energía variacional (2.1). Con la función de prueba Ψ_{p_m} (1.9), insertando convenientemente los factores unidad $\mathcal{U}_m^{-1} \mathcal{U}_m = \mathcal{U}_m \mathcal{U}_m^{-1} = 1$ y agrupando tenemos

$$\begin{aligned}\Psi_{p_m}^* \hat{\mathcal{H}} \Psi_{p_m} &= \Psi_{p_m}^* \mathcal{U}_m \mathcal{U}_m^{-1} \hat{\mathcal{H}} \mathcal{U}_m \mathcal{U}_m^{-1} \Psi_{p_m} \\ &= (\Psi_{p_0}^* \mathcal{U}_m^* \mathcal{U}_m) \hat{h} (\mathcal{U}_m^{-1} \mathcal{U}_m \Psi_{p_0}) \\ &= \rho^{2|m|} \left(\Psi_{p_0}^* \hat{h} \Psi_{p_0} \right).\end{aligned}\quad (1.10)$$

\hat{h} es el llamado *hamiltoniano rotado de norma*²

$$\hat{h} \equiv \mathcal{U}_m^{-1} \hat{\mathcal{H}} \mathcal{U}_m. \quad (1.11)$$

²En inglés: Gauge Rotated Hamiltonian

Veamos ahora explícitamente la expresión para \hat{h} . Comenzamos por notar que \mathcal{U}_m conmuta con cada uno de los términos del hamiltoniano (1.2) excepto con el operador Laplaciano, esto es

$$\hat{h} = \mathcal{U}_m^{-1} \hat{\mathbf{p}}^2 \mathcal{U}_m + mB + \frac{B^2}{4} \rho^2 + V(\rho, z). \quad (1.12)$$

Con la expresión para \mathcal{U}_m (1.8) y el operador Laplaciano en coordenadas cilíndricas,

$$\Delta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

obtenemos la forma para el cuadrado del llamado *momento rotado de norma* $\hat{\mathbf{p}}_m$

$$\hat{\mathbf{p}}_m^2 = \mathcal{U}_m^{-1} \hat{\mathbf{p}}^2 \mathcal{U}_m = \hat{\mathbf{p}}^2 - 2|m| \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{i}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \right). \quad (1.13)$$

El hamiltoniano rotado de norma \hat{h} (1.12) resulta

$$\hat{h} = \hat{\mathbf{p}}^2 - 2|m| \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{i}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) + mB + \frac{B^2}{4} \rho^2 + V(\rho, z) \quad (1.14)$$

ó

$$\hat{h} = -\tilde{\Delta} + Bm + \frac{B^2 \rho^2}{4} + V(\rho, z), \quad (1.15)$$

donde se definió

$$\tilde{\Delta} \equiv \Delta + 2\Lambda$$

y

$$\Lambda \equiv |m| \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{i}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \right). \quad (1.16)$$

Es decir la diferencia respecto al hamiltoniano original $\hat{\mathcal{H}}$ (1.2) es debida al momento rotado de norma³.

Bajo estas consideraciones, la energía variacional toma la forma:

$$E_{var}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots) = \frac{\int \Psi_{p_0} \hat{h} \Psi_{p_0} \rho^{2|m|} d\mathbf{r}}{\int \Psi_{p_0} \Psi_{p_0} \rho^{2|m|} d\mathbf{r}}, \quad (1.17)$$

con Ψ_{p_0} la función de prueba del estado base. El factor (Jacobiano) $\rho^{2|m|}$ aparece como consecuencia de la rotación de norma (véase (1.10)).

³Esta es la llamada Transformación de Rotación o Gauge Rotation.

1.3. La función de prueba del estado base: Ψ_{p_0}

Gracias a la rotación de norma del hamiltoniano, al tratar con estados excitados de número cuántico magnético m , es posible considerar como función de prueba, aquella que se usó para el caso del estado base Ψ_{p_0} ($m = 0$). Su forma, dada en (1.7), es la siguiente

$$\Psi_{p_0} = \sum_j A_j e^{-\alpha_1^{(j)} r_1 - \alpha_2^{(j)} r_2 - \alpha_3^{(j)} r_3 - \alpha_4^{(j)} r_4} e^{-\beta^{(j)} \frac{B}{4} \rho^2} \quad (1.18)$$

y como ya mencionamos cada término de la suma contiene cierta interpretación física dependiendo de la forma en que se elijen los parámetros $\alpha_i^{(j)}$. Veamos un ejemplo específico: consideremos que todos los parámetros son iguales, $\alpha_i^{(1)} \equiv \alpha$, este primer termino es $\psi_{p_0}^{(1)}$

$$\psi_{p_0}^{(1)} = A_1 e^{-\alpha(r_1+r_2+r_3+r_4)} e^{-\beta \frac{B}{4} \rho^2}, \quad (1.19)$$

donde $\beta^{(1)} \equiv \beta$. La interpretación de esta función es que la carga neta “ α ” con la cual el electrón interactúa de manera atractiva con cada uno de los protones es la misma. Esta situación describe al sistema cerca de la configuración de equilibrio por lo que es un tipo de interacción *coherente* entre el electrón y cada uno de los protones.

Otra elección de los parámetros $\alpha_i^{(j)}$ nos da otro término de (1.18). Es claro que cada uno de ellos, de manera independiente, se puede tratar como una función de prueba y darnos un valor de la energía total del sistema. En total, la suma contiene once términos y aunque en [15] se tomaron en cuenta todos, aquí solamente consideramos dos de ellos. El criterio bajo el cuál se eligieron los términos a utilizar, fue considerar los dos que dan los mejores valores de la energía total. En [15], estos corresponden a $\psi_{p_0}^{(7)}$ y $\psi_{p_0}^{(11)}$ aunque aquí los llamamos $\psi_{p_0}^{(1)}$ y $\psi_{p_0}^{(2)}$, respectivamente. La elección de los parámetros para las dos funciones se presentan a continuación. Solo por notación se tomó $\beta^{(j)} \equiv \beta_j$.

- Dos α 's iguales: $\alpha_1 \equiv \alpha_i^{(1)} = \alpha_j^{(1)}$ y dos diferentes denotadas por $\alpha_2 \equiv \alpha_k^{(1)}$ y $\alpha_3 \equiv \alpha_l^{(1)}$; $i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$, la función simetrizada es

$$\begin{aligned} \psi_{p_0}^{(1)} = & \left\{ e^{-\alpha_1(r_1+r_2)-\alpha_2 r_3-\alpha_3 r_4} + e^{-\alpha_1(r_1+r_2)-\alpha_2 r_4-\alpha_3 r_3} \right. \\ & + e^{-\alpha_1(r_1+r_3)-\alpha_2 r_2-\alpha_3 r_4} + e^{-\alpha_1(r_1+r_3)-\alpha_2 r_4-\alpha_3 r_2} \\ & + e^{-\alpha_1(r_1+r_4)-\alpha_2 r_2-\alpha_3 r_3} + e^{-\alpha_1(r_1+r_4)-\alpha_2 r_3-\alpha_3 r_2} \\ & + e^{-\alpha_1(r_2+r_3)-\alpha_2 r_1-\alpha_3 r_4} + e^{-\alpha_1(r_2+r_3)-\alpha_2 r_4-\alpha_3 r_1} \\ & + e^{-\alpha_1(r_2+r_4)-\alpha_2 r_1-\alpha_3 r_3} + e^{-\alpha_1(r_2+r_4)-\alpha_2 r_3-\alpha_3 r_1} \\ & \left. + e^{-\alpha_1(r_3+r_4)-\alpha_2 r_1-\alpha_3 r_2} + e^{-\alpha_1(r_3+r_4)-\alpha_2 r_2-\alpha_3 r_1} \right\} e^{-\beta_1 \frac{B}{4} \rho^2}. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Esta función describe un estado *mezclado* entre los sistemas H_2^+ y dos “átomos” de hidrógeno y tiene cuatro parámetros variacionales.

- El caso más general es aquel en el cual todas las α 's toman valores que son diferentes y se denotan por: $\alpha_4 \equiv \alpha_i^{(2)}$, $\alpha_5 \equiv \alpha_j^{(2)}$, $\alpha_6 \equiv \alpha_k^{(2)}$ y $\alpha_7 \equiv \alpha_l^{(2)}$; $i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$

$$\begin{aligned} \psi_{P_0}^{(2)} = & \left\{ \begin{aligned} & e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_4} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_4 - \alpha_7 r_3} \\ & + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_2 - \alpha_7 r_4} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_4 - \alpha_7 r_2} \\ & + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_4 - \alpha_6 r_2 - \alpha_7 r_3} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_4 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_2} \\ & + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_4} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_4 - \alpha_7 r_3} \\ & + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_4} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_4 - \alpha_7 r_1} \\ & + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_4 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_3} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_4 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_1} \\ & + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_7 r_4} + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_4 - \alpha_7 r_2} \\ & + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_4} + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_4 - \alpha_7 r_1} \\ & + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_4 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_2} + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_4 - \alpha_6 r_2 - \alpha_7 r_1} \\ & + e^{-\alpha_4 r_4 - \alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_2 - \alpha_7 r_3} + e^{-\alpha_4 r_4 - \alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_2} \\ & + e^{-\alpha_4 r_4 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_3} + e^{-\alpha_4 r_4 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_3 - \alpha_7 r_1} \\ & + e^{-\alpha_4 r_4 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_1 - \alpha_7 r_2} + e^{-\alpha_4 r_4 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_2 - \alpha_7 r_1} \end{aligned} \right\} e^{-\beta_2 \frac{B}{4} \rho^2}. \end{aligned} \quad (1.21)$$

En este caso esta función describe el estado *mezclado* de cuatro “átomos” de hidrógeno, con cinco parámetros variacionales.

El sentido de la palabra mezcla en las dos interpretaciones anteriores es debido a que en este sistema solamente se tiene un electrón. Por ello no se puede interpretar, por ejemplo, en el caso en el que todos los parámetros α 's son diferentes como cuatro átomos de hidrógeno, sino como una mezcla.

La función de prueba es una combinación lineal de las funciones $\psi_{p_0}^{(1)}$ y $\psi_{p_0}^{(2)}$

$$\Psi_{p_0} = A_1 \psi_{p_0}^{(1)} + A_2 \psi_{p_0}^{(2)}. \quad (1.22)$$

Esta función depende en total de 13 parámetros considerando las posiciones de los núcleos sobre el eje z esto es R_1 y R_2 (en configuración simétrica) y los coeficientes $A_{1,2}$. Ya que es posible fijar uno de los parámetros $A_{1,2}$, en realidad trabajamos con 12 parámetros.

Para el cálculo de la energía variacional (2.9) es necesario obtener la energía potencial asociada a cada término de la función de prueba:

$$V_p^{(j)} = \frac{\tilde{\Delta} \psi_{p_0}^{(j)}}{\psi_{p_0}^{(j)}}.$$

Estos se presentan en [15] y son ⁴

- $\psi_{p_0}^{(1)}$

$$\begin{aligned}
 V_p^{(1)} &= 12(2\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) - 12B\beta_1(1 + |m|) & (1.23) \\
 &+ \left\{ (2\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)(3\beta_1 B\rho^2 - 6(1 + |m|)) \right\} \sum_{i=1}^4 \frac{1}{r_i} \\
 &+ 4(\alpha_1^2 + 2\alpha_1\alpha_2 + 2\alpha_1\alpha_3 + \alpha_2\alpha_3) \sum_{i<j} (\hat{n}_i \cdot \hat{n}_j) + 3\beta_1^2 B^2 \rho^2.
 \end{aligned}$$

- $\psi_{p_0}^{(2)}$

$$\begin{aligned}
 V_p^{(2)} &= 24(\alpha_4^2 + \alpha_5^2 + \alpha_6^2 + \alpha_7^2) - 24B\beta_2(1 + |m|) & (1.24) \\
 &+ \left\{ (\alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 + \alpha_7)(6\beta_2 B\rho^2 - 12(1 + |m|)) \right\} \sum_{i=1}^4 \frac{1}{r_i} \\
 &+ 8 \left\{ \alpha_4(\alpha_5 + \alpha_6 + \alpha_7) + \alpha_5(\alpha_6 + \alpha_7) + \alpha_6\alpha_7 \right\} \sum_{i<j} (\hat{n}_i \cdot \hat{n}_j) \\
 &+ \frac{24\beta_2^2 B^2}{4} \rho^2.
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, con la función de prueba (1.22) y las energías potenciales asociadas $V_p^{(1)}$ y $V_p^{(2)}$ podemos obtener el valor de la energía total variacional del sistema H_4^{3+} en un campo magnético B .

⁴Los índices i y j toman los valores: $i, j = 1, 2, 3, 4$.

Resultados

Los resultados para el ion molecular H_4^{3+} en presencia de un campo magnético $B \in (10^4 - 10^7)$ a.u. se presentan a continuación en una serie de tablas. En el estudio de este sistema de cuatro protones y un electrón se consideró la configuración lineal y paralela en donde los protones se colocan sobre una línea recta la cual es paralela a las líneas del campo magnético B . La posición de los protones sobre esta línea que corresponde al eje z es tal que $R_1 = R_4$ y $R_2 = R_3$ (configuración simétrica).

2.1. El estado base $1\sigma_g$

Para este estudio se consideró el método variacional con la función de prueba (1.22) de 12 parámetros variacionales. Esta función es un caso particular de la función de prueba utilizada en [15] con 45 parámetros variacionales en total. En el cálculo de [15] solo se consideraron dos valores de campo magnético: $B = 12765.96$ a.u. y $B = 18782.98$ a.u., mientras que ahora extendemos el estudio hasta campos de 10^7 a.u. En la Tabla 2.1 se comparan los resultados obtenidos con aquellos que se dan en [15]. Se presentan las distancias de equilibrio R_2 y R_1 y las energías total E_t y de amarre E_b .

La precisión absoluta en la energía total respecto a los resultados más precisos de [15] es de ~ 0.08 Ry para $B = 3 \times 10^{13}$ G y ~ 0.09 Ry para 4.414×10^{13} G. Por su parte, la precisión relativa en la energía de amarre es de 0.0006 % y 0.0005 %, respectivamente.

La Tabla 2.2 presenta una lista más completa de los resultados para las energías total y de amarre y las distancias de equilibrio del ion molecular H_4^{3+} para campos magnéticos de hasta $B \leq 10^7$ a.u., así como algunos de [12] para su comparación. En estos últimos la función de prueba empleada fue un caso particular de (1.22) con

$B[\text{G}]$	$R_2[\text{a.u.}]$	$R_1[\text{a.u.}]$	$E_T[\text{Ry}]$	$E_b[\text{Ry}]$	
3×10^{13}	0.0635	0.2763	12727.5422	38.4153	[15]
	0.0633	0.2764	12727.6205	38.3369	Presente
4.414×10^{13}	0.0574	0.2336	18739.2526	43.7261	[15]
	0.0572	0.2337	18739.3470	43.6317	Presente

Tabla 2.1: Comparación de resultados para el estado base $1\sigma_g$ del ion molecular exótico H_4^{3+} en presencia de un campo magnético B en configuración lineal, paralela y simétrica ($R_1 = R_4$ y $R_2 = R_3$). El cálculo de [15] fue realizado con una función de prueba con 45 parámetros variacionales y los cálculos presentes con una función de 12 parámetros variacionales. 1 a.u. = 2.35×10^9 Gauss.

$A_1 = 0$ y 7 parámetros variacionales, 5 menos que en nuestro caso. La mejora fue importante: el error absoluto en la energía total es de ~ 0.7 Ry para $B = 10^6$ a.u. y de ~ 0.9 Ry para $B = 10^7$ a.u.

Como vemos en la Tabla 2.2, los 5 parámetros adicionales incluidos en la función de prueba (1.22) respecto a la función utilizada en [12] inducen una mejora considerable en el valor de la energía total E_T . En la Tabla 2.3 se presentan los resultados de considerar diferentes funciones de prueba para el caso de campo magnético $B = 10^6$ a.u. Los dos primeros renglones son los resultados ya presentados en la Tabla 2.2. En el tercer renglón, la función de prueba es una combinación lineal de dos funciones del tipo más general $\psi_p^{(2)}$ pero con parámetros diferentes. En total se tienen trece parámetros variacionales. La precisión absoluta respecto al caso anterior (12 parámetros) es de ≈ 0.01 Ry. En el último caso, la función de prueba es una combinación lineal de 13 términos, los dos considerados aquí, más $\psi_{p_0}^{(3)}$ que contribuye con tres parámetros variacionales

$$\psi_{p_0}^{(3)} = \left\{ e^{-\alpha_8(r_1+r_2+r_3)-\alpha_9r_4} + e^{-\alpha_8(r_1+r_2+r_4)-\alpha_9r_3} + e^{-\alpha_8(r_1+r_3+r_4)-\alpha_9r_2} + e^{-\alpha_8(r_2+r_3+r_4)-\alpha_9r_1} \right\} e^{-\beta_3 \frac{B}{4} \rho^2}.$$

Con la función de prueba $\Psi_{p_0} = A_1\psi_{p_0}^{(1)} + A_2\psi_{p_0}^{(2)} + A_3\psi_{p_0}^{(3)}$ de 16 parámetros variacionales, la mejora es mucho menos significativa: los 4 parámetros adicionales solo indujeron una mejora en el error absoluto de 0.004 Ry respecto al caso de 12 parámetros. La configuración de equilibrio es prácticamente la misma en los últimos tres casos, difiriendo ligeramente de la presentada en [12].

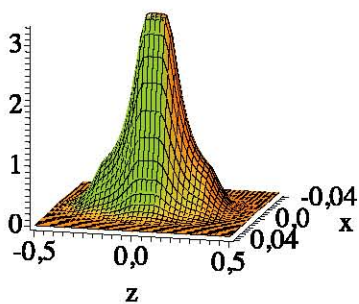
Los resultados muestran el confinamiento característico de sistemas en presencia de un campo magnético B [8]: con el incremento del campo magnético las distancias de equilibrio disminuyen y la energía de amarre aumenta. Claramente la disminu-

B [a.u.]	R_2 [a.u.]	R_1 [a.u.]	E_T^{min} [Ry]	E_b [Ry]	Referencia
12765.96	0.06327	0.27641	12727.62052	38.33693	
18782.98	0.05718	0.23369	18739.34702	43.63170	
2.1×10^4	0.05552	0.22417	20954.71494	45.28506	
5×10^4	0.04427	0.16840	49939.96870	60.03130	
10^5	0.03718	0.13759	99925.50253	74.49747	
5×10^5	0.02549	0.09077	499881.05613	118.94387	
10^6	0.02197	0.07733	999856.55031	143.44969	
	0.028	0.072	999857.25	142.75	[12]
5×10^6	0.01590	0.05497	4999785.08179	214.91820	
10^7	0.01402	0.04818	9999747.43675	252.56325	
	0.017	0.045	9999748.29	251.71	[12]

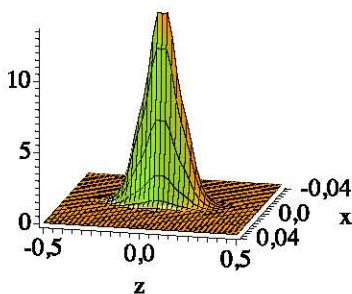
Tabla 2.2: Resultados del estado base $1\sigma_g$ para el ion molecular exótico H_4^{3+} en presencia de un campo magnético B en configuración lineal, paralela y simétrica ($R_1 = R_4$ y $R_2 = R_3$). Se presentan las distancias de equilibrio, las energías total y de amarre.

ción de las distancias de equilibrio se ve reflejada en la distribución electrónica. La Figura (2.1) presenta esta distribución $\int |\psi_0(x, y, z)|^2 dy$ para tres valores del campo magnético: (a) en el umbral de existencia $B = 3 \times 10^{13}$ G (~ 12765.96 a.u.), (b) 10^5 a.u. y (c) 10^7 a.u. En todo el rango de campos magnéticos $B \leq 10^7$ a.u., la distribución electrónica presenta un máximo localizado en el centro y dos hombros debidos a la presencia de los dos protones externos. En el umbral, la nube electrónica resulta tener una configuración muy extendida, tanto en la dirección paralela como en el plano perpendicular al campo magnético, a diferencia del caso limite $B = 10^7$ a.u. donde el sistema está fuertemente deformado, principalmente en la dirección perpendicular al campo. Desde que el sistema comienza a desarrollar un mínimo hasta el limite $B = 10^7$ a.u. el sistema se compacta en la dirección paralela por un factor de seis: $R_1[B \sim 12765.96 \text{ a.u.}] / R_1[B = 10^7 \text{ a.u.}] \sim 6$.

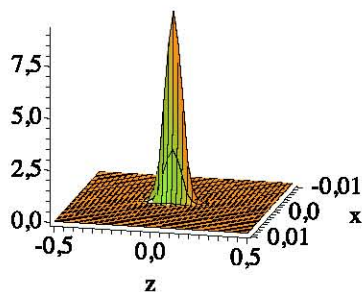
Este sistema exótico no tiene un estado ligado sin la presencia de un campo magnético B . En el umbral de existencia, que es del orden de $B \sim 250$ a.u., es inestable ante las disociaciones $H_4^{3+} \rightarrow H_3^{2+} + p$ y $H_4^{3+} \rightarrow H_2^+ + 2p$ (ver Figura 2.2). Con el incremento del campo magnético las energías de amarre de los tres sistemas aumenta y para $B \sim 5 \times 10^5$ a.u., el ion H_4^{3+} llega a ser estable ante el decaimiento hacia $H_2^+ + 2p$. En todo el rango de campos magnéticos $B \in (250 - 10^7)$ a.u. este sistema nunca llega a ser estable ante el decaimiento $H_4^{3+} \rightarrow H_3^{2+} + p$.



(a) $B = 12765.95745$ a.u



(b) $B = 10^5$ a.u.



(c) $B = 10^7$ a.u.

Figura 2.1: Distribución electrónica del ion molecular H_4^{3+} en su estado base $1\sigma_g$ para diferentes valores del campo magnético. Los tres casos corresponden a la configuración de equilibrio. La escala en el eje vertical es 10^{-4} en los dos primeros casos y 10^{-3} en el último.

Ψ_{p_0}	N.P.V.	E_T^{min} [Ry]	R_2 [a.u.]	R_1 [a.u.]
[12]	7	999857.25	0.028	0.072
$A_1\psi_{p_0}^{(1)} + A_2\psi_{p_0}^{(2)}$	12	999856.550	0.0220	0.0773
$A_2\psi_{p_0}^{(2)} + A'_2\psi_{p_0}^{\prime(2)}$	13	999856.539	0.0219	0.0773
$\sum_{i=1}^3 A_i\psi_{p_0}^{(i)}$	16	999856.535	0.0220	0.0773

Tabla 2.3: Comparación de resultados para el ion molecular H_4^{3+} en un campo magnético $B = 10^6$ a.u. considerando diferentes funciones de prueba Ψ_0 . Se consideró la configuración lineal, paralela y simétrica ($R_1 = R_4$ y $R_2 = R_3$). N.P.V. es el número total de parámetros variacionales en la función.

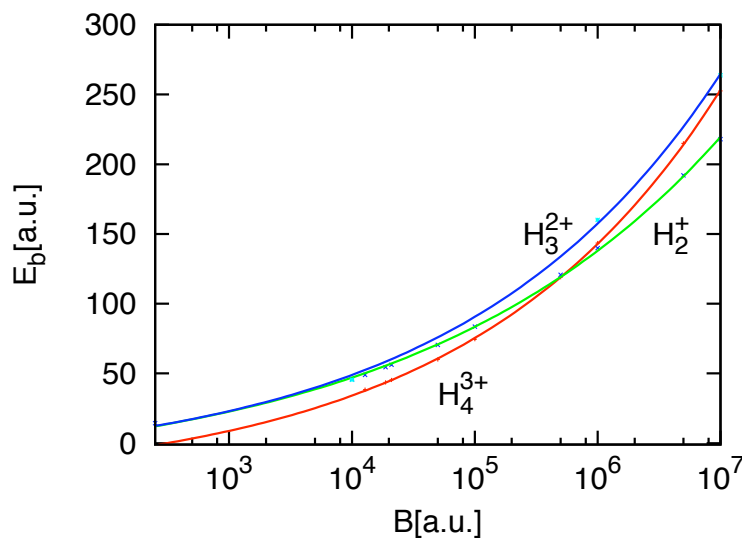


Figura 2.2: Curvas de la energía de amarre para el estado base $1\sigma_g$ como función del campo magnético para los sistemas H_2^+ (verde), H_3^{2+} (azul) y H_4^{3+} (rojo). [12]

La Figura 2.3 presenta las distancias de equilibrio en función del campo magnético para los iones moleculares H_2^+ (curva verde) y H_4^{3+} (curvas rojas). Para este último sistema se presentan dos curvas: $2R_2$ que es la distancia entre los protones internos y $R_1 - R_2$ que es la distancia entre un protón externo y el protón interno más cercano a este (ver Figura 1.2). Podemos notar desde el umbral de existencia del ion H_4^{3+} los protones internos están a una distancia mayor que la distancia de equilibrio del ion H_2^+ . Para el campo magnético $B \sim 5 \times 10^5$ a.u., al cual el sistema llega a ser estable ante el decaimiento $H_4^{3+} \rightarrow H_2^+ + 2p$, esta imagen se invierte: la distancia $2R_2$ es menor que la distancia de equilibrio del ion H_2^+ .

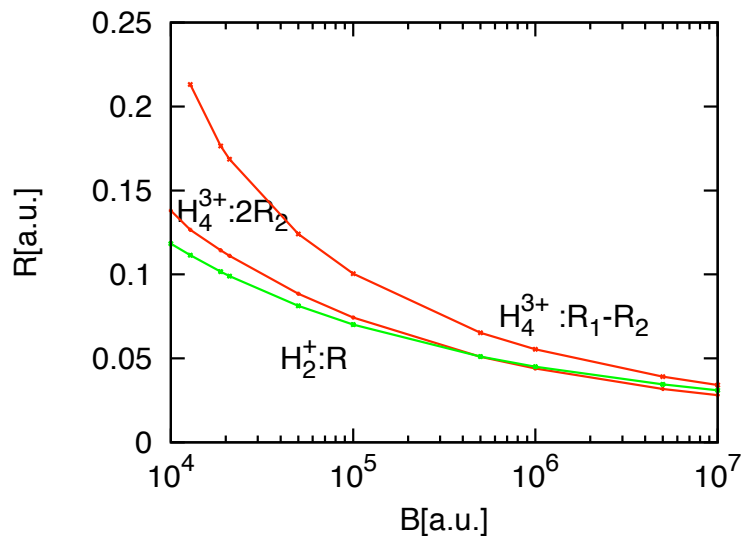


Figura 2.3: Distancias de equilibrio para los estados base $1\sigma_g$ de los iones moleculares H_2^+ (curva verde) y H_4^{3+} como función del campo magnético B . Para este último (curvas rojas), se presenta la distancia entre los protones internos $2R_2$ y $R_1 - R_2$ (ver Figura 1.2).

2.2. El estado excitado $1\pi_u$

Al realizar una rotación de norma al hamiltoniano, es posible hacer el cálculo variacional de los estados excitados ($m \neq 0$) con una función de prueba de la misma estructura que la usada para el estado base ($m = 0$) (ver sección 1.2.2). La Tabla 2.4 presenta los resultados para dos valores de campo magnético $B = 10^6$ a.u. y $B = 10^7$ a.u. utilizando la forma más completa de la función de prueba que es una superposición de 11 ansätze (la misma que en [15]). Para los dos valores del campo magnético los dos protones externos del ion H_4^{3+} están muy alejados respecto a los protones internos: ~ 300 y ~ 450 veces respectivamente (ver Figura 1.2). La energía total de esta configuración tan extendida es ligeramente mayor que la energía total del ion H_2^+ , *i.e.* este último sistema resulta ser el más ligado. Así, cualquier perturbación ocasionaría la disociación del ion H_4^{3+} , lo que nos da una indicación de la no existencia del estado $1\pi_u$ del ion H_4^{3+} .

B [a.u.]		E_T^{min} [Ry]	E_b [Ry]	R [a.u.]	$R_2 - R_1$ [a.u.]
10^6	H_4^{3+}	999888.2	111.8	0.055	7.765
	H_2^+	999887.1	112.9	0.054	
10^7	H_4^{3+}	9999820.1	179.9	0.036	8.130
	H_2^+	9999818.8	181.2	0.036	

Tabla 2.4: Comparación del estado excitado $1\pi_u$ entre los iones moleculares H_4^{3+} y H_2^+ en presencia de un campo magnético B en configuración lineal, paralela y simétrica. Para el ion H_4^{3+} , $R \equiv 2R_2$ es la distancia entre los protones internos.

Discusión

La existencia del estado base $1\sigma_g$ de la cadena hidrogenoide H_4^{3+} en presencia de un campo magnético $B = 44140 \times 10^9$ G en configuración lineal (protones alineados) paralela (eje molecular paralelo a las líneas de campo) y simétrica ($R_1 = R_4$ y $R_2 = R_3$) fue predicha recientemente en el año 2000 [24]. Subsecuentes estudios ([16] y [15]) mostraron que para $B = 3 \times 10^{13}$ G, la curva de potencial ya desarrolla un mínimo. A partir de estos trabajos, se hace un estudio de este sistema extendiendo el dominio de campos magnéticos hasta los valores típicos que se encuentran en los magnetares, *i.e.* $B \leq 10^7$ a.u. Para ello consideramos a los protones como infinitamente masivos (Born-Oppenheimer a orden cero) y nos mantenemos dentro del dominio no-relativista donde la ecuación de Schrödinger es válida.

Estado base $1\sigma_g$

Con la función de prueba (1.22) de 12 parámetros variacionales la cual es un caso particular y más simple que la utilizada en [15] obtenemos buenos resultados: al comparar con los dos valores del campo magnético presentados en [15] la precisión absoluta es de ~ 0.08 Ry para $B = 3 \times 10^{13}$ G y ~ 0.09 Ry para 4.414×10^{13} G.

La función de prueba utilizada (1.22), es óptima en el sentido que si consideramos sólo el segundo término $A_2\psi_{p_0}^{(2)}$, el cual fue utilizado en [12], el error absoluto es de ~ 0.7 Ry. Al considerar funciones de prueba con un mayor número de parámetros no obtuvimos una mejora considerable en la energía total: para una combinación lineal de dos funciones del tipo más general $\psi_{p_0}^{(2)}$ (en total 13 parámetros variacionales), el error absoluto es de ~ 0.01 Ry respecto a nuestros resultados. Del mismo modo, considerando la función de prueba como una combinación lineal de tres términos con 16 parámetros variacionales el error absoluto resulta ser de ~ 0.015 Ry.

Nuevamente se cumple el comportamiento típico de sistemas atómico-moleculares: con el incremento de la intensidad del campo magnético B , los sistemas se vuelven más ligados (la energía de amarre aumenta) y compactos (las distancias de equilibrio disminuyen).

Estado excitado $1\pi_u$

A partir de una rotación de norma en el hamiltoniano, es posible utilizar la misma estructura de la función de prueba del estado base $1\sigma_g$ para los estados excitados con $m \neq 0$. El estado con $m = -1$ no presenta una indicación clara de su posible existencia en todo el rango de campos magnéticos considerados $B < 10^7$ a.u.

Conclusión

En esta tesis se hizo un estudio dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero (protones infinitamente masivos) del estado base ($m = 0$) de sistemas atómico-moleculares de un solo electrón en presencia de campos magnéticos super-intensos típicos de estrellas de neutrones y magnetares $B \in (10^4 - 10^7)$ a.u. En este rango de campos magnéticos, las consideraciones relativistas aun no resultan importantes [13] por lo que se justifica el uso de la ecuación de Schrödinger. En el estudio de los sistemas moleculares, los núcleos se colocaron sobre una línea recta (configuración lineal) la cual es paralela a la dirección del campo magnético B (configuración paralela). Básicamente se estudiaron dos tipos de sistemas: (1) sistemas atómico-moleculares con contenido de litio y (2) la cadena hidrogenoide H_4^{3+} . A continuación presentamos los aspectos más importantes de estos sistemas.

1. Sistemas con contenido de litio

El resultado principal fue la predicción teórica de la existencia de los iones moleculares: Li_2^{5+} , $LiHe^{4+}$ y LiH^{3+} en campos magnéticos super-intensos $B \leq 10^7$ a.u. Para el estudio, aplicamos dos métodos los cuales se complementan uno al otro: el *método variacional* y el *método de malla de Lagrange*.

Los iones moleculares exóticos Li_2^{5+} , $LiHe^{4+}$ y LiH^{3+} aparecen como estados metaestables en los umbrales de campo magnético $B_{th} \sim 2 \times 10^4, \sim 10^5$ y $\sim 10^6$ a.u., respectivamente. Para el campo $B \gtrsim 10^6$ a.u., el ion Li_2^{5+} llega a ser estable. Los iones $LiHe^{4+}$ y LiH^{3+} son inestables en todo el rango de campos magnéticos considerados. Aunque pareciera que el sistema $LiHe^{4+}$ llega a ser estable para $B = 10^7$ a.u., la inestabilidad es debida a vibraciones longitudinales: $LiHe^{4+} \rightarrow Li^{2+} + \alpha$.

Cuando fue posible aplicar el método de malla de Lagrange los resultados obtenidos

mejoraron aquellos obtenidos con el método variacional para campos magnéticos $B \lesssim 10^6$ a.u. Para campos magnéticos $B > 10^6$ a.u., no fue posible obtener resultados convergentes con el método de malla y sólo se presentan los resultados variacionales.

Todos los iones moleculares presentan un comportamiento típico: con el incremento del campo magnético los sistemas llegan a ser más compactos (las distancias de equilibrio disminuyen) y más ligados (la energía de amarre se incrementa).

Para un campo magnético $10^6 \leq B \leq 10^7$ a.u., donde todos los iones moleculares presentan un mínimo en la curva de potencial capaz de soportar al menos un estado vibracional encontramos una jerarquía en la energía de amarre de los sistemas moleculares diatómicos [12]

$$E_b^{\text{Li}_2^{5+}} > E_b^{\text{LiHe}^{4+}} > E_b^{\text{LiH}^{3+}} > E_b^{\text{He}_2^{3+}} > E_b^{\text{HeH}^{2+}} > E_b^{\text{H}_2^+} .$$

Es decir, la energía de ionización crece en función de la carga total en los núcleos. En el caso de carga total igual, la energía de amarre es mayor en el sistema con el núcleo de mayor carga.

2. La cadena hidrogenoide H_4^{3+}

El punto central de esta parte fue el cálculo variacional del estado base $1\sigma_g$ ($m = 0$) del ion molecular H_4^{3+} para campos magnéticos de hasta $B \leq 10^7$ a.u. Al día de hoy estos resultados son los mas precisos.

La función de prueba utilizada para el estado base (1.22) de 12 parámetros es óptima en el sentido de que si consideramos sólo el segundo término $A_2\psi_{p_0}^{(2)}$ de 7 parámetros variacionales, el cual fue utilizado en [12], el error absoluto es de 0.7 Ry (y el error relativo es de 7×10^{-5} %). Funciones de prueba con un mayor número de parámetros no dan una mejora considerable en la energía total: para una combinación lineal de dos funciones del tipo más general $\psi_{p_0}^{(2)}$ (en total trece parámetros variacionales), el error absoluto es de 0.01 Ry respecto a nuestros resultados. Considerando la función de prueba como una combinación lineal de tres términos con 16 parámetros variacionales el error absoluto resulta ser de 0.015 Ry.

Con el incremento de la intensidad del campo magnético B , este sistema se vuelve más ligado (la energía de amarre aumenta) y compacto (la distancia de equilibrio disminuye).

Para el estado excitado $1\pi_u$, después de realizar una rotación de norma del hamiltoniano, la función de prueba fue la función más general para el estado base $1\sigma_g$ de 11 ansätze. Los resultados no muestran una indicación de la existencia del estado excitado $1\pi_u$ de este ion.

3. Transiciones radiativas

La forma experimental de determinar los componentes químicos en una atmósfera de una estrella es a través del estudio de su espectro de absorción. Por ello resulta indispensable realizar un estudio teórico de las transiciones radiativas en los sistemas que pudieran estar presentes en tal estrella. Un estudio de transiciones radiativas en el átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético está publicado en [25] y fue presentado en el *International Workshop: "Magnetic fields and Neutron Star Surface"*, Cocoyoc, México (2007). Así, el siguiente paso del presente trabajo consiste en considerar los estados excitados de los sistemas con contenido de litio y calcular transiciones radiativas en estos sistemas. Esta última parte se encuentra ya en progreso.

Apéndices

Interpolación polinomial de Lagrange

Consideremos una función $f(x)$ de la cual conocemos sus valores en $n + 1$ puntos de su dominio: $x_0, x_1, x_2, \dots, x_n$. Estamos interesados en construir un polinomio P_n que tome el mismo valor que la función en estos $n + 1$ puntos. Comencemos considerando dos puntos. En este caso el polinomio de primer grado es

$$P_1(x) = \left(\frac{x - x_1}{x_0 - x_1} \right) f(x_0) + \left(\frac{x - x_0}{x_1 - x_0} \right) f(x_1). \quad (\text{A.1})$$

Esta es la ecuación de una recta que pasa por los puntos $(x_0, f(x_0))$ y $(x_1, f(x_1))$. Con esta idea escribimos la expresión para P_n como

$$P_n(x) = L_0(x)f(x_0) + L_1(x)f(x_1) + \dots + L_n(x)f(x_n). \quad (\text{A.2})$$

La condición que el polinomio tome los mismos valores que la función $f(x)$ en $n + 1$ puntos se cumple si

$$L_i(x_j) = \delta_{ij} \quad 0 \leq i \leq n. \quad (\text{A.3})$$

Esta es la llamada **condición de Lagrange**, con la que se obtienen las expresiones para los polinomios $L_i(x)$. Consideremos L_0 : ya que se debe de anular en todos los puntos excepto x_0 , se puede escribir como

$$L_0(x) = c \prod_{i=1}^n (x - x_i). \quad (\text{A.4})$$

En el punto x_0 , $L_0(x_0) = 1$ lo que determina el valor de la constante c . La expresión de $L_0(x)$ resulta

$$L_0(x) = \prod_{j=1}^n \frac{x - x_j}{x_0 - x_j}. \quad (\text{A.5})$$

Con este procedimiento se obtienen las expresiones para $L_i(x)$

$$L_i(x) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j}. \quad (\text{A.6})$$

Ahora bien, definiendo

$$\alpha(x) = \prod_{i=0}^n (x - x_i), \quad (\text{A.7})$$

se tienen que

$$L_i(x) = \frac{\alpha(x)}{(x - x_i) \alpha'(x_i)}, \quad (\text{A.8})$$

donde

$$\alpha'(x_i) = \left. \frac{d}{dx} \alpha(x) \right|_{x=x_i}. \quad (\text{A.9})$$

Con esta definición, la forma del polinomio $P_n(x)$ es

$$P_n(x) = \sum_{i=0}^n \frac{\alpha(x)}{(x - x_i) \alpha'(x_i)} f(x_i). \quad (\text{A.10})$$

Esta expresión es conocida como la forma de Lagrange de interpolación polinomial. Ya que $L_i(x_j) = \delta_{ij}$, los puntos donde se evalúa (A.10) son los ceros de $\alpha(x)$.

Cuadratura Gaussiana

Consideremos el cálculo de la integral de una función $f(x)$ multiplicada por una función de peso $w(x)$

$$I = \int_a^b f(x)w(x)dx. \quad (\text{B.1})$$

Para encontrar un valor de esta integral, escribimos la función como

$$f(x) = P_n(x) + r(x), \quad (\text{B.2})$$

donde $P_n(x)$ es la aproximación polinomial de Lagrange (A.10) y $r(x)$ un residuo. Cuando la integral del residuo es pequeña, podemos aproximar el valor de la integral por

$$\begin{aligned} I &\approx \int_a^b P_n(x)w(x)dx \\ &= \int_a^b \left[\sum_{i=0}^n \frac{\alpha(x)}{(x-x_i)\alpha'(x_i)} f(x_i) \right] w(x)dx \\ &= \sum_{i=0}^n \lambda_i f(x_i), \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

donde

$$\lambda_i = \int_a^b \frac{\alpha(x)w(x)}{(x-x_i)\alpha'(x_i)} dx. \quad (\text{B.4})$$

La aproximación de la integral (B.3) contiene $2n + 1$ parámetros:

- n puntos x_k donde se evalúa $f(x)$
- n coeficientes λ_i

- el valor mismo de n

Gauss hizo notar que la precisión de la aproximación mejora si los puntos de evaluación (ceros de $\alpha_k(x)$) no son equidistantes y se elijen de tal modo que el polinomio de grado n , $\alpha_k(x)$, es ortogonal a todos los polinomios de menor grado sobre el intervalo $[a, b]$ bajo la función de peso $w(x)$.

Teorema 2 *Una condición necesaria y suficiente para que la fórmula de interpolación (B.3) sea exacta para todos los polinomios de grado $\leq 2n - 1$ es que $\alpha(x)$ sea ortogonal con respecto a $w(x)$ sobre el intervalo $[a, b]$ a todos los polinomios de grado $\leq n - 1$.*

La suposición principal en la cuadratura de Gauss es que $f(x)$ puede ser representada por un polinomio de grado $2n - 1$. Si $f(x)$ tiene una singularidad en el intervalo de integración, la suposición de la representación polinomial no es valida y la precisión numérica sera relativamente baja.

Las funciones de Lagrange

El punto de partida para escribir la forma explícita de las funciones de Lagrange $f_i(\xi)$ es la expresión (2.61)

$$f_i(x) = \lambda_i^{-1/2} \frac{1}{\varphi'_N(x_i)} \frac{\varphi_N(x)}{x - x_i}.$$

$\{\varphi_N(x)\}$ es una base finita de polinomios ortogonales $p_N(x)$ con función de peso $w(x)$ y \mathcal{N}_k el factor de normalización (2.56)

$$\varphi_N(x) = \mathcal{N}_N^{-1/2} p_N(x) w^{1/2}(x).$$

Los pesos λ_i están determinados por (2.60)

$$\lambda_i^{-1} = \frac{A_{N-1}}{A_N} \frac{\mathcal{N}_N^{1/2}}{\mathcal{N}_{N-1}^{1/2}} \left(\varphi'_N(x_i) \varphi_{N-1}(x_i) \right),$$

donde A_N es el coeficiente del término de mayor grado del polinomio $p_N(x)$.

C.1. Base de Laguerre $L_N(x)$

Si se trabaja en un dominio definido en la semirrecta $(0, \infty)$, los polinomios $p_N(x)$ más apropiados son los polinomios de Laguerre $L_N(x)$ los cuales están definidos en el mismo intervalo con norma $\mathcal{N}_n = 1$ y función de peso $w(x) = e^{-x}$. En la variable $\xi \equiv hx$, las funciones base son

$$\varphi_N(\xi) = e^{-\xi/2h} L_N(\xi/h), \tag{C.1}$$

donde h es un parámetro adimensional que nos permite reescalar los ceros de Laguerre. Para determinar los pesos λ_i es necesario obtener la expresión de los coeficientes A_N , los cuales obtenemos de la expresión de los polinomios de Laguerre

$$L_N(x) = \sum_{m=0}^N (-1)^m \frac{N!}{(N-m)!(m!)^2} x^m,$$

de donde obtenemos

$$A_N = (-1)^N \frac{1}{N!}. \quad (\text{C.2})$$

Al evaluar la relación

$$xL'_N(x) = NL_N(x) - NL_{N-1}(x)$$

en los ceros del polinomio de Laguerre $L_N(x)$, de (C.1) se tiene

$$\begin{aligned} \varphi_{N-1}(\xi_i/h) &= e^{-\xi_i/2h} L_{N-1}(\xi_i/h) \\ &= -\frac{\xi_i}{hN} \varphi'_N(\xi_i/h), \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

donde ξ_i son los ceros de Laguerre reescalados por h : $\xi_i \equiv hx_i$. A partir de (C.2) y (C.3) la expresión para los pesos es

$$\lambda_i^{-1} = \frac{\xi_i}{h} (\varphi'_N(\xi_i/h))^2, \quad (\text{C.4})$$

los cuales están indeterminados hasta una fase ya que $f_i(x) \propto \lambda_i^{-1/2}$. Esta fase es fijada por la condición de Lagrange (2.37). Finalmente, las funciones de Lagrange son:

$$f_i(\xi) = (-1)^i (\xi_i)^{1/2} e^{-\xi/2h} \frac{L_N(\xi/h)}{\xi - \xi_i}. \quad (\text{C.5})$$

C.2. Base de Legendre $P_N(x)$

Si el dominio de definición del problema es un intervalo finito (a, b) , los polinomios de Legendre $P_N(x)$ resultan adecuados ya que estos están definidos en $(-1, 1)$. Con función de peso $w(x) = 1$ y coeficiente de normalización $\mathcal{N} = 2/(2N + 1)$, la base $\varphi_N(x)$ es

$$\varphi_N(x) = \sqrt{\frac{2N+1}{2}} P_N(x). \quad (\text{C.6})$$

El coeficiente A_N se obtiene de la expresión ¹

$$P_N(x) = \frac{1}{2^N} \sum_{k=0}^{\lfloor N/2 \rfloor} \frac{(-1)^k (2N-2k)!}{k!(N-k)!(N-2k)!} x^{N-2k},$$

de donde

$$A_N = \frac{1}{2^N} \frac{(2N)!}{(N!)^2}. \quad (\text{C.7})$$

Al evaluar la identidad

$$(1-x^2)P'_N(x) = xNP_N(x) + NP_{N-1}(x),$$

en los ceros x_i del polinomio $P_N(x)$ se tiene

$$\begin{aligned} \varphi_{N-1}(x_i) &= \sqrt{\frac{2(N-1)+1}{2}} P_{N-1}(x_i) \\ &= \frac{1-x_i^2}{N} \sqrt{\frac{2N-1}{2N+1}} \varphi'_N(x_i). \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

De (C.7) y (C.8) obtenemos los pesos μ_j

$$\mu_j^{-1} = \frac{1-x_i^2}{2N+1} (\varphi'_N(x_i))^2. \quad (\text{C.9})$$

Ya que las funciones de Lagrange $g_i(x) \propto \mu_i^{-1/2}$, estos pesos resultan indeterminados hasta una fase la cual se fija por la condición de Lagrange (2.37). Finalmente tenemos para $g(x)$

$$g_j(x) = (-1)^{N-j} \sqrt{\frac{1-x_i^2}{2}} \frac{P_N(x)}{x-x_i}. \quad (\text{C.10})$$

¹ $\lfloor x \rfloor$ es la función “valor entero” que da el mayor entero menor o igual a x .

Elementos de matriz $T_{ijj'j'}$

Para el cálculo los elementos de matriz de la energía cinética $T_{ijj'j'}$ en la expresión (2.78), es necesario tener una expresión para los elementos de matriz $\langle f_i | T_\xi | f_{i'} \rangle$ y $\langle g_j | T_\eta | g_{j'} \rangle$ (ver (2.79)). A continuación daremos los pasos necesarios para conseguir las expresiones analíticas de estos elementos.

D.1. Elementos $\langle f_i | T_\xi | f_{i'} \rangle$

Para el elemento de matriz del operador de energía cinética de la coordenada ξ

$$\langle f_i | T_\xi | f_{i'} \rangle = \langle f_i | -\frac{d}{d\xi} \xi (\xi + 2) \frac{d}{d\xi} | f_{i'} \rangle, \quad (\text{D.1})$$

consideramos la base $f_i(\xi)$ (C.5)

$$f_i(\xi) = (-1)^i \xi_i^{1/2} e^{-\xi/2h} \frac{L_N(\xi/h)}{\xi - \xi_i}.$$

Un cálculo directo de (D.1) con la formula de cuadratura de Gauss nos da

$$\langle f_i | T_\xi | f_{i'} \rangle = -\lambda_i^{1/2} [\xi_i (\xi_i + 2) f_{i'}''(\xi_i) + 2(\xi_i + 1) f_{i'}'(\xi_i)], \quad (\text{D.2})$$

la cual es una aproximación. Es necesario por lo tanto obtener las dos primeras derivadas de $f_i(\xi)$: $f_{i'}'(\xi)$ y $f_{i'}''(\xi)$, respectivamente. Solo se presentan las expresiones:

$$f_{i'}'(\xi) = -\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\xi - \xi_{i'}}\right) f_{i'}(\xi) + \frac{\xi_{i'}^{1/2}}{\xi - \xi_{i'}} \varphi_N'(\xi) \quad (\text{D.3})$$

y

$$f_{i'}''(\xi) = \frac{f_{i'}(\xi)}{(\xi - \xi_{i'})^2} - \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\xi - \xi_{i'}} \right) f_{i'}'(\xi) - \left(2 - \frac{\xi - \xi_{i'}}{2} - \frac{\xi_{i'}}{\xi} \right) \frac{\xi_{i'}^{1/2} \varphi_N'(\xi)}{\xi - \xi_{i'}}, \quad (\text{D.4})$$

en donde se utilizó la ecuación diferencial de los polinomios de Laguerre;

$$\xi L_N''(\xi) + (1 - \xi)L_N'(\xi) + NL_N(\xi) = 0.$$

Sustituyendo en (D.2) y recordando que $\xi_i \equiv hx_i$ obtenemos

- $i \neq i'$

$$\langle f_i | T_\xi | f_{i'} \rangle = (-1)^{i+i'} \frac{(x_i x_{i'})^{1/2}}{(x_i - x_{i'})^2} \left(\frac{4}{h} + x_i + x_{i'} \right) \quad (\text{D.5})$$

- $i = i'$

$$\langle f_i | T_\xi | f_{i'} \rangle = -\frac{x_i^2}{12} + \frac{x_i}{6} \left(2N + 1 - \frac{1}{h} \right) + \frac{1}{3hx_i} [(h + 2N + 1)x_i - 1] \quad (\text{D.6})$$

D.2. Elementos $\langle g_i | T_\eta | g_{i'} \rangle$

El elemento de matriz del operador de energía cinética de la coordenada η

$$\langle g_i | T_\eta | g_{i'} \rangle = \langle g_j | -\frac{d}{d\eta} (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} | g_{j'} \rangle. \quad (\text{D.7})$$

consideramos la base $g_j(\eta)$ (C.10)

$$g(x) = (-1)^{N-j} \sqrt{\frac{1 - x_i^2}{2}} \frac{P_N(x)}{x - x_i}.$$

Un cálculo directo de (D.7) con la formula de cuadratura de Gauss nos da

$$\langle g_i | T_\eta | g_{i'} \rangle = -\mu_j^{1/2} [(1 - \eta_j^2) g_{j'}''(\eta_j) - 2\eta_j g_{j'}'(\eta_j)], \quad (\text{D.8})$$

que a diferencia de (D.2), esta es una expresión exacta. Evaluando las derivadas y sustituyendo en (D.8) obtenemos

- $i \neq i'$

$$\langle g_j | T_\eta | g_{j'} \rangle = (-1)^{j+j'} \frac{2(1 - \eta_j^2)^{1/2} (1 - \eta_{j'}^2)^{1/2}}{(\eta - \eta_{j'})^2} \quad (\text{D.9})$$

- $i = i'$

$$\langle g_j | T_\eta | g_{j'} \rangle = \frac{N(N+1)}{3} - \frac{2}{3(1 - \eta_j^2)}. \quad (\text{D.10})$$

Bibliografía

- [1] L Landau, *On the theory of stars*, *Phys. Z. Sowjetunion* **1** (1932) 285-288
- [2] P Haensel, A Y Potekhin and D G Yakovlev, *Neutron Stars I: Equation of state and structure*, Springer (2007)
- [3] A Hewish, S J Bell, J D H Pilkington, P F Scott and R A Collins, *Observation of a rapidly pulsating radio source*, *Nature* **217** (1968) 709-713
- [4] B B Kadomtsev and V S Kudryavtsev, *Molecules in an ultrastrong magnetic field*, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. [Sov. Phys. JETP Lett.]* **13**(1) (1971) 15-19
- [5] M Ruderman, *Matter in superstrong magnetic fields: The surface of a neutron star*, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1306-1308;
C.J. Hansen (Ed.), IAU Symposium, **53**, *Physics of Dense Matter*, Reidel, Hansen, Dordrecht 1974, pp. 117
- [6] A V Turbiner, J C López Vieyra and U Solis, *Predicted existence of H_3^{2+} molecular ions in a strong magnetic fields*, *JETP Lett* **69**(11) (1999) 844-850
- [7] D Sanwal, G G Pavlov V E Zavlin, and M A Teter, *Discovery of absorption features in the X-ray spectrum of an isolated neutron star*, *Astrophys. J* **574** (2002) L61-L64
- [8] A V Turbiner and J C López Vieyra, *One-electron molecular systems in a strong magnetic field*, *Phys. Reports* **424** (2006) 309-396
- [9] A. V Turbiner, *A helium-hydrogenic molecular atmosphere of neutron star*, 1E1207.4-5209, 2005, pp. 1-7, *astro-ph/0506677*

- [10] A V Turbiner and J C López Vieyra, *A hydrogenic molecular atmosphere of a neutron star*, *Modern Physics Letters A* **19** (2004) 1919-1924
- [11] L D Landau and E M Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon Press Oxford - New York - Toronto - Sydney - Paris - Frankfurt, 1977
- [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*, *Physical Review A* **81** (2010) 042503
- [13] Duncan Robert C, *Physics in Ultra-Strong Magnetic Fields*, 2000, *astro-ph/0002442v1* (unpublished)
- [14] H Olivares-Pilón, D Baye, A V Turbiner and J C López Vieyra, *One-electron atomic molecular ions containing lithium in a strong magnetic field*, *Journal of Physics B* **43** (2010) 065702
- [15] H Olivares Pilón, *El ion molecular exótico H_4^{3+} en un campo magnético intenso*, *Revista Mexicana de Física* **52**(2) (2006) 178-184
- [16] H Olivares Pilón, *El ion molecular exótico H_4^{3+} en un campo magnético intenso*, 2005 Tesis de licenciatura **UNAM** México
- [17] D Baye, M Vincke and M Hesse, *Simple and accurate calculations on a Lagrange mesh of the hydrogen atom in a magnetic field*, *J. Phys. B* **41** (2008) 055005
- [18] M Vincke and D Baye, *Hydrogen molecular ion in an aligned strong magnetic field by the Lagrange-mesh method*, *J. Phys. B* **39** (2006) 2605-2618
- [19] A V Turbiner, 1980 *ZhETF* **79** 1719 *On Perturbation Theory and Variational Methods in Quantum Mechanics*,
A V Turbiner *Soviet Phys.-JETP* **52** (1980) 868 (Engl. Transl.)
A V Turbiner *Usp. Fiz. Nauk.* **144** (1984) 35
A V Turbiner *Sov. Phys. – Uspekhi* **27** (1984) 668 (Engl. Transl.)
A V Turbiner *Yad. Fiz.* **46** (1987) 204
A V Turbiner *Sov. J. Nucl. Phys.* **46** (1987) 125 (Engl. Transl.)
A V Turbiner Doctor of Sciences Thesis (Moscow:ITEP) (1989) (unpublished)
Analytic Methods in Strong Coupling Regime (large perturbation) in Quantum Mechanics
- [20] A V Turbiner and J C López Vieyra, *Exotic molecular ions (HeH)²⁺ and He_2 ³⁺ in a strong magnetic field: low-lying states*, *Int. J. Mod. Phys. A* **22** (2007) 1605-1626

-
- [21] D Baye and P-H Heenen, *Generalised meshes for quantum mechanical problems*, *J. Phys. A* **19** (1986) 2041-2059
- [22] M Bollhoefer and Y Notay, *JADAMILU: a software code for computing selected eigenvalues of large sparse symmetric matrices*, *Comput. Phys. Commun.* **177** (2007) 951-964
- [23] G L Surmelian and R F O'Connell, *Energy Spectrum of Hydrogen-Like Atoms in a Strong Magnetic Field*, *Astrophys. J.* **190** (1974) 741-742
- [24] J C López V and A Turbiner, *One-electron linear systems in a strong magnetic field*, *Phys. Rev. A* **62** (2000) 022510
- [25] J C López Vieyra and H O Pilon, *Hydrogen atom in a magnetic field: electromagnetic transitions of the lowest states*, *Revista Mexicana de Física* **54**(1) (2008) 49-57
- [26] W Becker and G Pavlov, *Pulsars and isolated neutron stars*, in *The Century of Space Science*, Vol. 1, Edited by Johan A. M. Bleeker, Johannes Geiss and Martin C. E. Huber, Kluwer Academic Publishers, 2001, astro-ph/208356.