



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado en Ciencias Físicas

**Existencia de la Cadena Molecular de Hidrógeno H_3 y
del Ión H_2^- en Campos Magnéticos Intensos**

TESIS

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

P R E S E N T A:

Daniel Julián Nader

TUTOR PRINCIPAL:

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

COMITÉ TUTOR:

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

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

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. Septiembre 2019



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.

Prefacio

Después del descubrimiento de los pulsares a finales de los años sesenta y la presencia de campos magnéticos enormes $B \simeq 10^{11} - 10^{14}$ G en sus atmósferas, surgió el interés en la comunidad científica sobre cómo influyen estos campos en la formación de compuestos químicos. Muy pronto se reconoció que en campos magnéticos tan intensos la naturaleza de átomos y moléculas es cualitativamente diferente que en condiciones normales. Por ejemplo, la energía de amarre por átomo crece y los sistemas se vuelven más ligados y más compactos. Quizás una de las características más fascinantes de la física en campos magnéticos fuertes es la posibilidad de formación de nuevos y exóticos sistemas moleculares que no existen en ausencia de campo magnético. Entonces no debería sorprender que, a su vez, algunos sistemas básicos Coulombianos no existan en campos tan intensos.

En los años setenta M. Ruderman e independientemente B. B. Kadomtsev y V. S. Kudryavtsev, predijeron que en campos magnéticos suficientemente fuertes, podrían formarse compuestos exóticos como cadenas neutras de Hidrógeno que no existen sin campos magnéticos. Sin embargo los autores mencionan que se deben tomar con precaución las estimaciones cualitativas y asintóticas en campos magnéticos intensos. Algunas veces, el dominio de aplicabilidad de las estimaciones está más allá del dominio de aplicabilidad de la consideración no relativista.

Tiempo después ~ 1992 D. Lai, E. Salpeter y S. Shapiro estudiaron cadenas de Hidrógeno utilizando el método de Hartree Fock obteniendo resultados semicualitativos.

Debido a que el rango de campos magnéticos está fuera del régimen perturbativo, el estudio de átomos y moléculas con resultados cuantitativamente válidos resulta técnicamente muy complejo. Actualmente los recursos computacionales han permitido avanzar en favor de aproximaciones más rigurosas para estudiar átomos y moléculas multielectrónicas en campos magnéticos intensos. Fue entonces que a principios del milenio, A.V. Turbiner, J.C. Lopez Vieyra y N. Guevara demostraron con métodos más precisos que cadenas exóticas existen en presencia de campos magnéticos mayores que ciertos campos críticos. Por ejemplo, el ión exótico H_3^{2+} existe en campos magnéticos $B \gtrsim 10^{11}$ G. Esto implica que ¡un solo electrón puede ligar tres protones!

A la fecha también se han estudiado las energías de los estados más bajos de cadenas de Hidrógeno (tradicionales y exóticas) con uno y dos electrones, por ejemplo H_2 , H_3^+ , H_3^{++} , H_4^{+++} , etc. Se encontraron rangos de estabilidad y canales de decaimiento para los diferentes compuestos químicos.

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento de la molécula neutra H_3 y el ión molecular H_2^- en interacción con un campo magnético muy

intenso $B = 10^{11} - 4.414 \times 10^{13}$ G. Ninguno de estos dos sistemas moleculares es estable en ausencia de campo magnético. Principalmente se busca responder si en campos magnéticos muy intensos los sistemas moleculares H_3 y H_2^- existen y si se vuelven estables en algún dominio de campos magnéticos.

En el rango de campos magnéticos de interés en este estudio, la aproximación no-relativista está justificada dado que los electrones no poseen un movimiento relativista. Además, el estudio se llevó a cabo bajo la aproximación de Born-Oppenheimer de orden cero, en donde se considera que la masa de los núcleos es infinita y por lo tanto permanecen anclados en posiciones fijas en el espacio. Las correcciones debido a la masa finita de los protones se ignoran. El estudio es realizado mediante el método variacional con funciones de prueba físicamente relevantes (consistentes con la física del sistema) propuestas por A. V. Turbiner. Estas funciones de prueba consisten básicamente en productos de orbitales tipo Slater con dependencia explícita de distancias interelectrónicas, para describir la interacción Coulombiana, multiplicados por orbitales de Landau para describir la interacción de los electrones con el campo magnético. Este tipo de funciones de prueba conservan las simetrías del sistema, además, por construcción, estas funciones reproducen correctamente la situación física en los casos límite: a grandes distancias y cerca de las singularidades Coulombianas.

Se encontró como resultado principal, que la cadena H_3 lineal y el ión H_2^- existen y son estables en campos magnéticos mayores que un cierto campo crítico característico de cada sistema. Además se demostró que dos estados excitados aparecen también como estables en campos magnéticos más intensos.

Los resultados principales de esta tesis fueron publicados en Julio de 2019 en la revista *Physical Review A* [1].

Agradecimientos

- Principalmente agradezco al Dr. Juan Carlos López Vieyra (ICN-UNAM) por haber dirigido esta tesis y por haberme orientado permanentemente durante el desarrollo de la misma. Agradezco su paciencia y compromiso en mi formación tanto en el ámbito científico como personal. Gracias por todo.
- De manera especial agradezco al Dr. Alexander Turbiner (ICN-UNAM) por haber sugerido el tema de la tesis doctoral, por su guía durante el desarrollo del proyecto, sus valiosos consejos y enseñanzas durante mi formación académica desde que me incorpore al grupo de investigación.
- Al Dr. Dany Page por ser parte de mi comité tutor.
- A los sinodales: Dr. Víctor Romero (IF-UNAM), Dr. Panayotis Panayotaros (IIMAS-UNAM), Dr. Olivares Pílon (UAM-I) y Dr. David Fernández (CINVESTAV), por sus valiosos comentarios y sugerencias hechas para enriquecer el presente trabajo de tesis.
- Al Dr. Alexander Alijah (U. Reims) por su colaboración y hospitalidad durante mi estancia científica en la Universidad de Reims, Francia, para continuar el proyecto de investigación sobre el estado base de la molécula H_2 en campos magnéticos.
- A mi compañero de grupo de investigación, el M. en C. Juan Carlos del Valle por las discusiones que llevaron a la publicación del artículo *Towards the theory of the Yukawa Potential* publicado en el Journal of Mathematical Physics en 2018.
- Agradezco también al personal de la Unidad de Computo, al Mat. Enrique Palacios, Ing. Luciano Díaz y Pas. Miguel Valdéz, por su ayuda en la parte técnica con la puesta a punto de los clusters y su asistencia para que los programas corrieran en paralelo.
- En general quiero agradecer al Instituto de Ciencias Nucleares, a su director el Dr. Miguel Alcubierre, y a la Universidad Nacional Autónoma de México por la hospitalidad que recibí durante este tiempo de formación académica para alcanzar el grado de Doctor en Ciencias Físicas del Posgrado en Ciencias Físicas de la UNAM.

Dedicatorias

- En mi primer lugar dedico este trabajo con mucho amor a mi esposa Melissa por haberme apoyado en todo momento y haber sido la inspiración necesaria para esforzarme día a día en alcanzar mis metas.
- A mi familia. A mis padres Carlos y María por su apoyo incondicional, así como mis hermanos Carlos Mario y Mauricio.
- A mis amigos. Los lovers Cesar, Gustavo, Diego, Arturo, Vladimir, Ricardo, Jorge y Pedro. También a mis amigos Miguel, Omar, Edgar, Juan, Gregorio, Héctor, Javier y Ernesto.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. La Física en Campos Magnéticos Intensos	1
1.2. Relevancia en Astrofísica	2
1.3. Electrones en Campos Magnéticos	4
1.4. Unidades Atómicas	5
1.5. Átomos y Moléculas en Campos Magnéticos	6
1.5.1. La Aproximación de Born-Oppenheimer	7
1.5.2. Función de Onda Electrónica	9
1.5.3. Movimiento Nuclear	10
Energía Vibracional de Moléculas Diatómicas	10
Energía Vibracional de Moléculas Triatómicas	11
Energía Rotacional	12
1.5.4. Noción de Existencia y Estabilidad de las Moléculas . .	13
2. Antecedentes	17
2.1. Cadenas de Hidrógeno	17
2.1.1. Sistemas Hidrogénicos de un Electrón: H , H_2^+ , H_3^{2+} . . .	17
2.1.2. Sistemas Hidrogénicos de dos Electrones: H^- , H_2 , H_3^+ .	18
2.1.3. Sistemas Hidrogénicos de tres Electrones: H_2^- , H_3 . . .	19
3. H_3 y H_2^- en Campos Magnéticos	21
3.1. La molécula H_3 sin Campo Magnético	21
3.1.1. Generalidades de la Molécula H_3 en Configuración Lineal	22
3.1.2. La Molécula H_3 Lineal en un Campo Magnético Intenso	23

3.1.3.	Estudios Previos de la Molécula H_3 en Campos Magnéticos	24
3.2.	El Ión molecular H_2^-	26
3.2.1.	Generalidades del Ión molecular H_2^-	26
3.2.2.	El Ión Molecular H_2^- en Campos Magnéticos Intensos	27
4.	Metodología	29
4.1.	El Método Variacional	30
4.2.	Funciones de Prueba Físicamente Relevantes	32
4.3.	Función de Prueba Orbital Electrónica	33
4.4.	Función de Espín Electrónico	35
4.5.	Función de Prueba Total Electrónica	35
4.6.	Cálculo Numérico de la Energía Variacional	36
4.6.1.	Integración Numérica Multidimensional	37
4.6.2.	Minimización Numérica	38
5.	Resultados	41
5.1.	H_3 en Campos Magnéticos Intensos	42
5.1.1.	Resultados Variacionales del Estado Base $^4(-3)^+$	42
5.1.2.	Estabilidad de la Molécula H_3 Lineal	48
	Campos Magnéticos Críticos	49
5.1.3.	Niveles Vibracionales Longitudinales	51
5.1.4.	Estados Excitados: $^4(-4)^+$ y $^4(-5)^+$	53
5.2.	H_2^- en Campos Magnéticos Intensos	56
5.2.1.	Resultados Variacionales	56
5.2.2.	Estabilidad del Ión Molecular H_2^-	60
	Campos Magnéticos Críticos	61
5.2.3.	Niveles Vibracionales Longitudinales	64
5.2.4.	Estados Excitados: $^4(-4)^+$ y $^4(-5)^+$	66
6.	Conclusiones	69
A.	Apéndices	71
A.1.	Funciones de Espín de tres Electrones	71
A.1.1.	Cuadruplete ($S = 3/2$)	73
A.1.2.	Duplete ($S = 1/2$)	74
A.2.	Antisimetrización del Estado $S = 1/2$	75
A.2.1.	Permutaciones en la Función de Espín	76
A.2.2.	Función de Prueba Total	76
A.2.3.	Valores Esperados	78

B. Apéndices	81
B.1. Potenciales Asociados	81
B.2. Análisis Preliminares	84
B.2.1. Partición y Perfiles del Dominio de Integración	84
B.2.2. Análisis de Convergencia de las Integrales Numéricas	87
B.3. La Molécula H_2 en Campos Magnéticos Intensos	89
B.3.1. El Estado $^1\Sigma_g$ de H_2 en Campos Magnéticos Débiles	90
B.3.2. El Estado $^3\Pi_u$ de H_2 en Campos Magnéticos Intensos	92

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. La Física en Campos Magnéticos Intensos

El estudio teórico de la física de átomos y moléculas en campos magnéticos super intensos $B \gtrsim 10^{11}$ G está justificado por la existencia de tales campos en condiciones naturales, por ejemplo en estrellas de neutrones $B \sim 10^{12} - 10^{13}$ G y en los llamados magnetares $B \sim 10^{15} - 10^{16}$ G. De hecho, la mayoría de los radio pulsares y estrellas de neutrones en las binarias de rayos-X tienen campos magnéticos en su superficie del rango $B \sim 10^{12} - 10^{13}$ G (ver por ejemplo [2]). Para brindar una idea de la magnitud de los campos magnéticos y establecer una comparación, en la Tabla 1.1 se presenta una lista de campos magnéticos que aparecen en la naturaleza y algunos creados en laboratorio.

A diferencia de los campos magnéticos producidos en laboratorio $B \lesssim 10^7$ G, en campos más intensos $B \gtrsim 10^9$ G no es válido un tratamiento perturbativo. Esto se debe a que la interacción de los electrones con el campo magnético es comparable con la interacción Coulombiana. De hecho, en un campo magnético $B = 2.35 \times 10^9$ G el radio ciclotrónico es igual al radio de Bohr. Por esta razón en campos magnéticos tan intensos la estructura de átomos y moléculas es drásticamente diferente de modo que resulta necesario un tratamiento variacional en lugar del tratamiento perturbativo. Los átomos y moléculas en campos magnéticos tan intensos se vuelven más ligados y más compactos, la distribución electrónica toma forma de puro y eventualmente los núcleos se alinean con el campo magnético.

Localización	Campo (Gauss)
Campo magnético terrestre	0.25 – 0.65
Superficie solar	1 – 10
Interior solar	10^3
Hierro magnético	10^4
Magneto superconductor	4.5×10^5
Campo magnético producido en MagLab	10^7
Superficie de enanas blancas magnéticas	$10^8 – 10^9$
Superficie de estrella de neutrones	$10^{12} – 10^{13}$
Magnetares	$10^{15} – 10^{16}$

Tabla 1.1: Magnitudes de los campos magnéticos presentes en la naturaleza [3] y en el laboratorio. El campo Magnético producido en MagLab (National High Magnetic Field Laboratory) es el campo magnético más intenso producido en un laboratorio [4].

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

1.2. Relevancia en Astrofísica

Es evidente que para entender los espectros provenientes de estrellas con campos magnéticos enormes y conocer sus propiedades, es necesario realizar estudios teóricos de la materia en campos magnéticos tan intensos. Por ejemplo, en 2002 en el observatorio de rayos-X Chandra se detectaron dos líneas inesperadas de absorción en ~ 0.7 KeV y ~ 1.4 KeV en la radiación procedente de la superficie de la estrella de neutrones aislada 1E1207.4-5209 [6] (ver Figura 1.1). La estrella 1E1207.4-5209 se caracteriza por tener un campo magnético enorme $B \gtrsim 10^{12}$ G. Este resultado se confirmó posteriormente por el observatorio europeo de rayos-X XMM-Newton [7] (véase también [8]), sin embargo el origen de estas líneas de absorción es todavía poco clara.

Por otro lado, un caso de éxito de cálculos teóricos de átomos y moléculas

¹ En la referencia [5] se afirma que no existen cambios significativos cuando se incluye efectos relativistas, dentro del rango de validez de la aproximación adiabática.

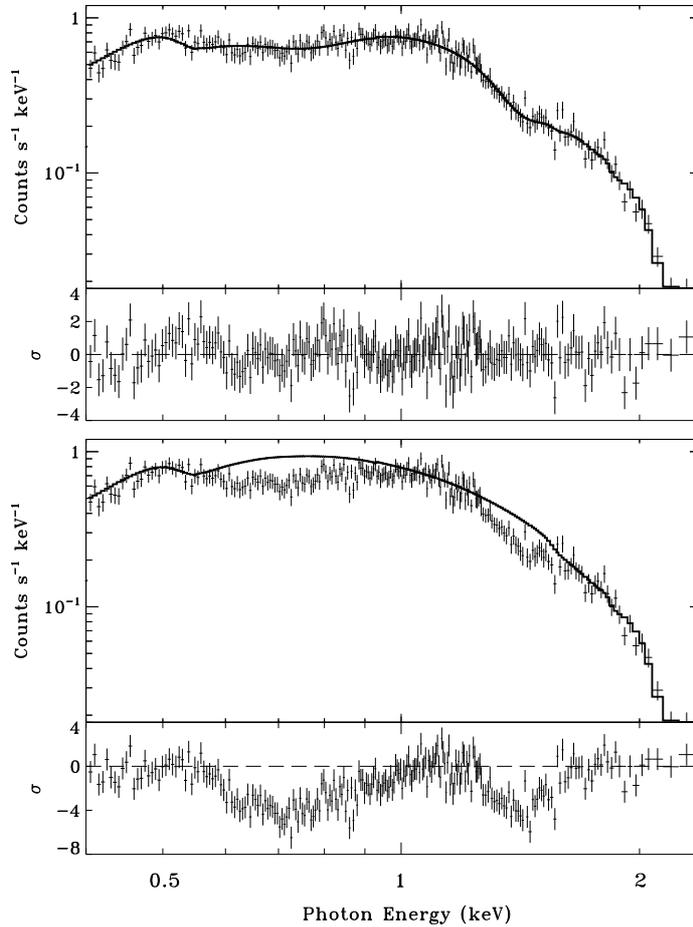


Figura 1.1: Espectro de conteo observado por Chandra en Enero de año 2000 y presentado en Fig. 1 de la referencia [6] (figura disponible en la versión publicada en arXiv). Las líneas características se encuentran centradas en 0.7 y 1.4 KeV. El detector está calibrado para detectar fotones con energías entre 0.2 – 2 keV.

en campos magnéticos muy intensos fue el estudio llevado a cabo por P. Schmelcher y colaboradores [9] que con un modelo de Helio pudieron identificar la mayoría de las estructuras de absorción en el espectro de la enana blanca magnetizada GD229. Por lo anterior, los estudios actuales de la materia en campos magnéticos enormes pueden ser importantes para la identificación de líneas inesperadas en espectros provenientes de estrellas de neutrones con campos magnéticos enormes.

1.3. Electrones en Campos Magnéticos

Dado que los átomos y moléculas están compuestos de núcleos (muy masivos) y electrones, es de vital importancia entender el comportamiento electrónico en campos magnéticos antes de estudiar átomos y moléculas en campos enormes. El estudio de la interacción de un electrón con un campo magnético uniforme es generalmente conocido como *problema de Landau* y es uno de los pocos problemas en mecánica cuántica que es analíticamente soluble.

El Hamiltoniano de un electrón moviéndose en un campo magnético es

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e\mathcal{A}}{c} \right)^2, \quad (1.1)$$

donde $\hat{\mathbf{p}}$ es el momento del electrón, c la velocidad de la luz en el vacío, e es la carga y m_e la masa del electrón, respectivamente. Finalmente \mathcal{A} es el potencial vector del campo magnético \mathbf{B} .

Si el campo magnético se elige por simplicidad en la dirección z , el potencial en la norma simétrica $\mathcal{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r} = \frac{B}{2}(-y, x, 0)$ describe el campo $\mathbf{B} = B\hat{z}$, donde B es la magnitud de dicho campo magnético. Sin embargo, cualquier norma que describe al campo magnético \mathbf{B} , reproduce resultados equivalentes. En el caso particular de la norma simétrica, el Hamiltoniano (1.1) toma la forma

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + \frac{e}{2m_e c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} + \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} \rho^2, \quad (1.2)$$

donde \mathbf{L} representa el momento angular del electrón y ρ representa la coordenada radial en coordenadas cilíndricas. En esta norma, se puede apreciar claramente que un tratamiento en coordenadas cilíndricas (ρ, ϕ, z) es conveniente y que en la dirección radial ρ , transversal al campo magnético, se presenta un comportamiento de oscilador armónico en dos dimensiones. También se puede observar que con el campo magnético orientado en dirección z , la componente del momento angular \hat{L}_z conmuta con el Hamiltoniano i.e. es una cantidad conservada. El valor propio m correspondiente se conoce como número cuántico magnético o proyección de momento angular. Las funciones propias del Hamiltoniano son (ver [10] por ejemplo)

$$\psi_{m,k}(\rho, \phi, z) \sim \rho^{|m|} e^{-m_e \omega_B \frac{\rho^2}{4\hbar}} e^{im\phi} e^{ikz} \times F_{n_\rho}^{|m|+1}(2\rho^2), \quad (1.3)$$

donde $\omega_B = eB/m_e c$ es la frecuencia ciclotrónica y F es un polinomio generalizado de Laguerre con argumento $2\rho^2$. La función (1.3) describe un movimiento helicoidal, ya que describe una partícula libre en la dirección paralela

al campo magnético (eje z), multiplicada por una función normalizable en la dirección transversal al campo magnético correspondiente a un movimiento circular de oscilador armónico en dos dimensiones. El máximo en la dirección radial ρ de la distribución electrónica $\rho|\psi_m(\rho, \phi)|^2$, está dada en términos de la proyección m de momento angular

$$\rho_{max} = a_B \sqrt{2|m| + 1}, \quad (1.4)$$

con la definición del radio ciclotrónico $a_B \equiv \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$. Si el campo magnético tiene una magnitud $B = 2.35 \times 10^9$ G entonces el radio ciclotrónico es igual al radio de Bohr i.e. el confinamiento magnético y el confinamiento Coulombiano son comparables. Es así que este valor particular del campo magnético se define como la unidad atómica de campo magnético y para campos magnéticos similares o mayores la aproximación perturbativa no es válida. Por otro lado si el campo magnético $B > 4.414 \times 10^{13}$ G (límite de Schwinger) los electrones se mueven tan rápido en la órbita ciclotrónica que su movimiento se vuelve relativista y en este caso se necesitan correcciones relativistas a la energía. Para campos magnéticos por debajo de este límite el uso de la ecuación de Schrödinger es suficiente.

Los valores propios del Hamiltoniano (1.2) son

$$E = \hbar\omega_B(n' + \frac{1}{2}) + \frac{p_z^2}{2m_e}, \quad (1.5)$$

con la definición

$$n' = n_\rho + \frac{1}{2}|m| + \frac{1}{2}m,$$

donde n_ρ representa el número de nodos de la función F en la coordenada $2\rho^2$. Los niveles de energía también son conocidos como niveles de Landau [10].

Es importante destacar dos aspectos de los niveles de Landau: i) las energías son equiespaciadas con espaciamiento $\hbar\omega_B$ (para $B = 2 \times 10^{12}$ G, $\hbar\omega_B = 25$ keV [3]) y ii) el estado base ($n_\rho = 0$) con energía $\frac{\hbar\omega_B}{2} + \frac{p_z^2}{2m_e}$ presenta degeneración infinita para todos los estados con número cuántico magnético negativo $m < 0$.

1.4. Unidades Atómicas

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

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

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

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

y a la unidad atómica de energía se le denomina Hartree² o *unidad atómica de energía* (a.u.) y es equivalente a 27.2 eV , el doble de la energía de ionización del átomo de Hidrógeno.

También existe una unidad atómica del campo magnético equivalente a $2.35 \times 10^9 \text{ G}$, donde la energía ciclotrónica del electrón es igual a la energía del estado base del átomo de Hidrógeno. Este valor unitario representa un criterio de distinción entre campos magnéticos fuertes o débiles. Justo en este valor del campo, el radio del confinamiento transversal magnético es igual al radio de Bohr. A lo largo de este trabajo se utiliza el sistema de unidades atómicas con excepción de casos donde se mencione lo contrario.

1.5. Átomos y Moléculas en Campos Magnéticos Intensos

Cuando se estudian átomos y moléculas multielectrónicos en campos magnéticos muy intensos, se tienen varios grados de libertad no separables y por lo tanto una alta complejidad técnica. Además, se conoce ampliamente que en campos magnéticos muy intensos los efectos de masa finita de los núcleos y el movimiento de centro de masa en la estructura atómica no es trivial [11]. Para reducir la complejidad del problema se utilizan diferentes aproximaciones.

La primera aproximación ampliamente utilizada es la de Born-Oppenheimer para separar el movimiento electrónico y el nuclear. Posteriormente se utilizan diferentes métodos de aproximación no perturbativos en mecánica cuántica para resolver la parte electrónica. Finalmente el movimiento nuclear se puede aproximar como pequeñas oscilaciones alrededor del equilibrio.

²En unidades atómicas la energía de ionización del átomo de Hidrógeno es $E_1^{\text{H}} = 1/2 \text{ Hartree} = 1 \text{ Rydberg} = 13.6 \text{ eV}$.

En esta sección se describen las aproximaciones utilizadas en física atómica y molecular en campos magnéticos intensos y la construcción de una función de prueba electrónica para aplicar el método variacional.

1.5.1. La Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born Oppenheimer (BO por sus siglas en inglés) es ampliamente utilizada en química cuántica para simplificar el estudio de átomos y moléculas. La aproximación esta basada en la suposición de que el movimiento de los núcleos y el movimiento de los electrones pueden tratarse por separado. Esta suposición esta motivada por la gran diferencia que existe entre la masa nuclear y la masa electrónica.

En general el Hamiltoniano de una molécula con n electrones y m núcleos es (en a.u.)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^m \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha} + V, \quad (1.6)$$

donde ∇_i y ∇_α con $i = 1, 2, \dots, n$, $\alpha = 1, 2, \dots, m$ representan los vectores de gradiente tridimensional en las coordenadas del electrón i y coordenadas del núcleo α , respectivamente. M_α es la masa del núcleo α y finalmente V representa la energía potencial de la molécula

$$V = - \sum_{i=1, \alpha=1}^{n, m} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha>\alpha'}^m \frac{Z_\alpha Z_{\alpha'}}{r_{\alpha\alpha'}}, \quad (1.7)$$

donde Z_α representa la carga del núcleo α , $r_{i\alpha}$ es la distancia entre el electrón i y el núcleo α , r_{ij} la distancia entre los electrones i y j y finalmente $r_{\alpha\alpha'}$ es la distancia entre los núcleos α y α' .

En la aproximación de BO se considera una función de onda que es el producto de una función electrónica, con dependencia de las coordenadas electrónicas \mathbf{r}_i y las coordenadas nucleares \mathbf{r}_α , y una función nuclear que solo depende de las coordenadas nucleares

$$\Psi(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_i) = \Psi_{el}(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_i) \Psi_N(\mathbf{r}_\alpha). \quad (1.8)$$

Esta aproximación conlleva a un error usualmente pequeño y menor que el inducido por los métodos de aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica.

Al aplicar el Hamiltoniano (1.6) a la función de onda (1.8), el movimiento nuclear y electrónico en la ecuación de Schrödinger se separa

$$-\frac{1}{2\Psi_N} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \Psi_N - \frac{1}{2\Psi_{el}} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \Psi_{el} + V = E, \quad (1.9)$$

si se desprecian variaciones de la función de onda electrónica con respecto a las coordenadas nucleares i.e. $\nabla_{\alpha}^2 \Psi_{el} \sim 0$. Esta consideración, conocida como aproximación adiabática, se debe a que el movimiento electrónico solo se ve afectado muy ligeramente por la lenta reconfiguración de los núcleos.

La ecuación electrónica después de la separación es

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \Psi_{el} + V \Psi_{el} = E_{el}(\mathbf{r}_{\alpha}) \Psi_{el}, \quad (1.10)$$

que coincide con la ecuación de Schrödinger despreciando la energía cinética de los núcleos en el Hamiltoniano, y puede ser solucionada por los múltiples métodos de aproximación que existen. La energía electrónica E_{el} es función de las coordenadas de los núcleos. Es importante mencionar que la ecuación electrónica no es separable en coordenadas del centro de masa electrónico y coordenadas relativas debido a la presencia de los núcleos.

La ecuación nuclear que se obtiene después de la separación

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \Psi_N + E_{el}(\mathbf{r}_{\alpha}) \Psi_N = E \Psi_N, \quad (1.11)$$

es una ecuación de Schrödinger donde el potencial es la energía electrónica E_{el} , que recibe el nombre de curva de potencial debido a que juega el rol de potencial en la ecuación nuclear. Generalmente el movimiento nuclear es considerado como vibraciones y rotaciones alrededor del equilibrio de la curva de potencial.

En el caso de ausencia de campo, es bien conocido que la aproximación de BO, separando los grados de libertad electrónicos y nucleares, es una buena aproximación de la función de onda molecular y del espectro si los estados están bien separados en energía [12]. Los valores esperados de la energía cinética nuclear se conocen como acoplamiento no adiabáticos, y en general solo causan pequeñas correcciones al movimiento nuclear del orden de la razón de la masa nuclear y la masa del electrón. Solo en el caso de degeneración electrónica en los niveles de energía, o cerca de la degeneración, es necesario incluir acoplamiento no adiabáticos de los estados involucrados en la degeneración.

En el caso de moléculas en campos magnéticos, al potencial (1.7) debe agregarse los términos paramagnéticos y diamagnéticos. Los términos paramagnéticos incluyen términos de primera derivada de la función electrónica con respecto a las coordenadas nucleares, a diferencia del caso libre de campo donde solo intervienen segundas derivadas. Los términos de primera derivada suelen contribuir más a la energía total que los términos de segunda derivada,

y en general se debe incluir los términos de acoplamiento no adiabáticos [13] para resolver la ecuación de Schrödinger nuclear. Sin embargo, se pueden despreciar las contribuciones de primera derivada como punto de partida para estudios más completos.

1.5.2. Función de Onda Electrónica

Para construir la función electrónica de átomos y moléculas en campos magnéticos dentro de la aproximación BO, se debe considerar que cada electrón interactúa con el campo magnético y simultáneamente con los demás cuerpos cargados (electrones/núcleos). Debido a la presencia de los centros cargados el orbital de cada electrón puede ser normalizable incluso en la dirección transversal al campo magnético, a diferencia de los orbitales de Landau (1.3). De este modo, se puede pensar que una buena función de prueba es el producto de orbitales de Landau (1.3), con número cuántico magnético negativo $m \leq 0$ y número de onda $k = 0$ en la dirección paralela al campo magnético, multiplicado por orbitales Coulombianos que describen la interacción de cada electrón con los demás cuerpos cargados. Así, la distribución de probabilidad en la dirección transversal al campo no cambia significativamente, pero en la dirección paralela al campo presenta picos de distribución debido a la presencia de los centros cargados. Tales funciones tienen la siguiente forma

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi_{\{\beta\}}(\rho, \varphi) f_{\{\alpha\}}(\rho, \phi, z), \quad (1.12)$$

donde φ son los orbitales de Landau con parámetros variacionales $\{\beta\}$ que representan cargas efectivas y f son orbitales Coulombianos con parámetros variacionales $\{\alpha\}$. Para el presente trabajo, la forma explícita de las funciones ψ , φ y f así como sus parámetros variacionales se presenta en la sección 4.3. Este tipo de función fue introducida previamente para el estudio de sistemas Coulombianos de un electrón en campos magnéticos por AV. Turbina y J. C. López Vieyra (ver [14] por ejemplo). En otros estudios de sistemas simples, como el átomo de Helio y el ión negativo de Hidrógeno H^- interactuando con un campo magnético intenso, se ha propuesto para cada electrón, una función de onda separable entre las coordenadas transversales al campo (ρ, ϕ) y la coordenada paralela al campo z (ver [15]).

En campos muy intensos el espín de cada electrón se alinea antiparalelo al campo magnético y por lo tanto cada orbital solo admite un electrón de acuerdo al principio de exclusión de Pauli. Por esta razón, en átomos y moléculas multielectrónicas en campos muy intensos, se llenan los orbitales de Landau consecutivamente con números cuánticos magnéticos $m = 0, -1, -2, \dots, -N$,

con un solo electrón en cada orbital. En campos magnéticos intensos, el estado base es el que tiene la menor proyección posible debido a los términos de Zeeman de espín que reducen la energía. Este fenómeno de polarización no sucede en ausencia de campo magnético. Esto es una indicación de que el estado base evoluciona a medida que el campo magnético se incrementa.

La función espacial total del sistema debe ser simétrica ó antisimétrica con respecto al intercambio de electrones considerando el espín de cada estado. El proceso de simetrización de la función de prueba se describe más adelante.

1.5.3. Movimiento Nuclear

El movimiento clásico de los núcleos, inicialmente asumidos como infinitamente masivos y anclados en sus posiciones, está dado por la ecuación (1.11) en la aproximación BO, donde la superficie de potencial está determinada por la energía electrónica calculada para cada configuración de los centros cargados. Dentro de la aproximación BO el movimiento nuclear se clasifica básicamente como rotaciones y vibraciones alrededor del mínimo de la superficie de energía potencial.

Como se mencionó anteriormente, para moléculas en campos magnéticos la aplicabilidad de la aproximación de Born Oppenheimer está restringida. En la referencia [13] se menciona que para moléculas en campos magnéticos se deben incluir términos de acoplamiento no adiabáticos para resolver la ecuación de Schrödinger del movimiento nuclear. Sin embargo, debido a la complejidad de sistemas con tres electrones en campos magnéticos intensos, un buen punto de partida para estimar los efectos de masa finita es considerar pequeñas vibraciones a partir de la posición de equilibrio. Se piensa que estas contribuciones son importantes aunque relativamente pequeñas. Hasta la fecha, no existe un estudio numérico detallado de las correcciones de masa finita para sistemas moleculares en presencia de campos magnéticos intensos.

Energía Vibracional de Moléculas Diatómicas

El movimiento vibracional que llevan a cabo los núcleos de una molécula diatómica homonuclear, está descrito por la curva de potencial $E(R)$ (energía electrónica para una configuración de los núcleos con distancia internuclear R fija) de la ecuación (1.11) dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer.

Si la curva de potencial presenta un punto de equilibrio estable en $R = R_{eq}$, se puede considerar el movimiento en la vecindad como pequeñas oscilaciones de los núcleos para estimar los niveles vibracionales más bajos.

Usualmente se utiliza una aproximación armónica de la forma

$$E(R) \approx E_0 + \frac{1}{2}\mu\omega_{nuc}^2(R - R_{eq})^2,$$

donde E_0 es la energía de equilibrio, $\mu = m_{nuc}/2$ la masa reducida de los núcleos y ω_{nuc} la frecuencia de oscilación. La zona donde el ajuste es válido se conoce como zona de oscilación de la molécula. Las energías de oscilador armónico unidimensional correspondientes son $E_n = \hbar\omega_{nuc}(n + 1/2)$, para $n = 0, 1, 2, \dots$. La energía de vibración más baja corresponde a $n = 0$.

Energía Vibracional de Moléculas Triatómicas

Las vibraciones unidimensionales de una molécula triatómica homonuclear son un problema estándar en mecánica clásica, discutido por ejemplo en [16]. Las oscilaciones están descritas por la superficie de potencial $E(R_+, R_-)$ (donde R_+ y R_- son las distancias internucleares entre núcleos vecinos) alrededor de la distancia de equilibrio R_{eq} ($R_- = R_+ = R_{eq}$).

Pequeñas oscilaciones alrededor de la posición de equilibrio R_{eq} pueden verse como vibraciones de la molécula, donde la energía crece en cualquier dirección de la superficie potencial. En términos de los modos normales $R_s = (1/\sqrt{2})(R_- + R_+)$ y $R_a = (1/\sqrt{2})(R_- - R_+)$, las pequeñas oscilaciones alrededor del equilibrio coinciden con los semiejes de una elipse, como se muestra en la Figura 1.2. El modo simétrico coincide con oscilaciones a lo largo de la línea $R_+ = R_-$ i.e. la línea a 45° (semieje mayor). El modo antisimétrico coincide con oscilaciones a lo largo de la línea $R_+ = 2R_{eq} - R_-$ (semieje menor).

Las frecuencias características son: $\omega_s \equiv \sqrt{\frac{k_s}{m}}$ y $\omega_a \equiv \sqrt{\frac{3k_a}{m}}$, donde k_s y k_a son las constantes de oscilación.

La energía vibracional (en a.u.) está dada por la suma de las energías de oscilación

$$E_{vib} = \omega_s(n_1 + 1/2) + \omega_a(n_2 + 1/2), \quad (1.13)$$

con $n_1, n_2 = 0, 1, 2, \dots$

La frecuencia simétrica ω_s representa oscilaciones alrededor del equilibrio de los dos núcleos extremos con un desfase máximo, mientras el núcleo central permanece fijo en su posición. En la frecuencia antisimétrica ω_a los núcleos extremos permanecen fijos, mientras el núcleo central oscila alrededor de su posición de equilibrio.

Después de calcular la energía variacional de la molécula triatómica en diferentes puntos sobre los ejes de la elipse, se puede ajustar la superficie de

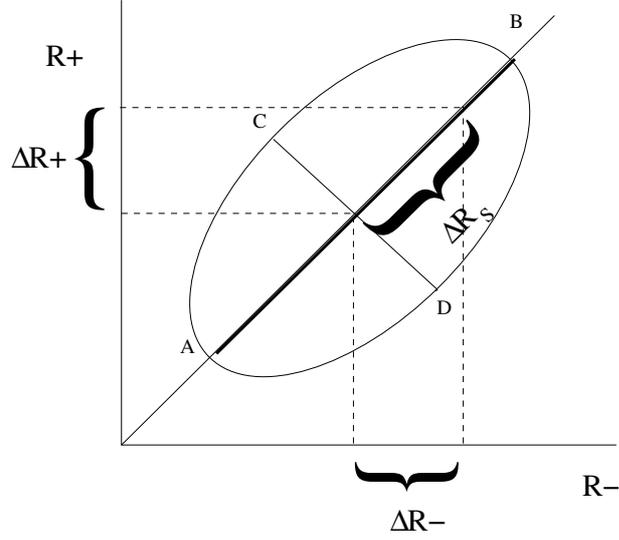


Figura 1.2: Corte en la superficie de energía como función de las distancias internucleares R_+ y R_- .

potencial a un potencial de oscilador armónico

$$V_{vib} = \frac{k_s}{2}(\Delta R_s)^2 + \frac{k_a}{2}(\Delta R_a)^2 + E_0, \quad (1.14)$$

donde los coeficientes reales k_s y k_a , determinan las frecuencias de vibración y también las energías vibracionales 1.13 más bajas. E_0 representa la energía de equilibrio en el mínimo de la superficie de potencial a partir del cual se dan las vibraciones.

Energía Rotacional

Para estimar las energías rotacionales de una molécula lineal en un campo magnético, se define un ángulo $\theta \in [0^\circ, 90^\circ]$ que se forma entre el eje molecular y una dirección particular (puede ser la dirección de un campo magnético uniforme). El potencial nuclear $V(R, \theta)$ es entonces una superficie que depende de la distancia internuclear R y el ángulo θ . Las oscilaciones alrededor del punto de equilibrio estable ($\theta = 0^\circ$) en la superficie $V(R, \theta)$ se pueden modelar con diferentes potenciales. Un modelo simple para estimar la energía rotacional es ajustar un potencial de rotor trabado [17] a la superficie de potencial

$$V(R, \theta) \approx (V(R, 90^\circ) - V(R, 0^\circ)) \sin^2 \theta, \quad (1.15)$$

cuyos elementos de matriz son ampliamente conocidos en la base de armónicos esféricos.

En general los niveles rotacionales son menos energéticos que los niveles vibracionales. En la Figura 1.3 se presenta a manera de ejemplo la curva de potencial de una molécula diatómica. El pozo de potencial en la figura contiene niveles vibracionales y rotacionales.

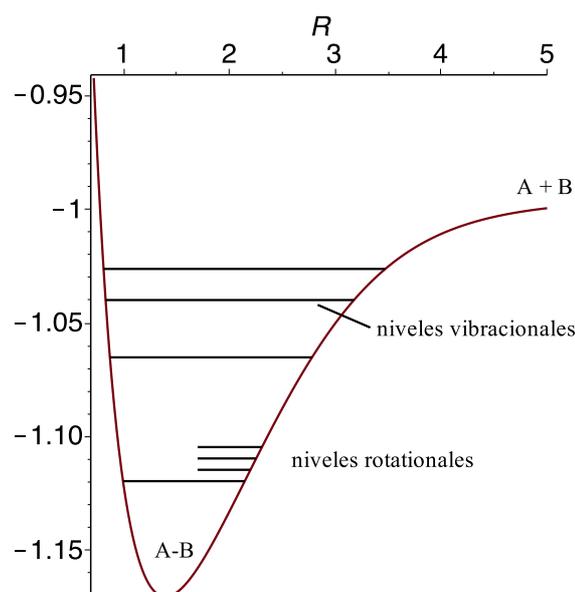


Figura 1.3: Curva de potencial esquemática de una molécula diatómica con los niveles vibracionales y rotacionales más bajos.

1.5.4. Noción de Existencia y Estabilidad de las Moléculas

En esta sección se establecen algunas nociones y definiciones sobre la existencia y estabilidad de las moléculas.

En la aproximación BO las moléculas existen si en la superficie de potencial del estado base hay un mínimo (punto de equilibrio) y el movimiento nuclear ocurre en una región finita que soporta estados ligados. Si el punto de equilibrio es un mínimo global entonces la molécula es estable ante disociación espontánea. Por otro lado si el punto de equilibrio es un mínimo local, mientras que el mínimo global se encuentra en una configuración con los núcleos infinitamente separados, entonces la molécula es metaestable ya

que se liga por un periodo de tiempo y después decae. En la Figura 1.4 se muestran ambos casos.

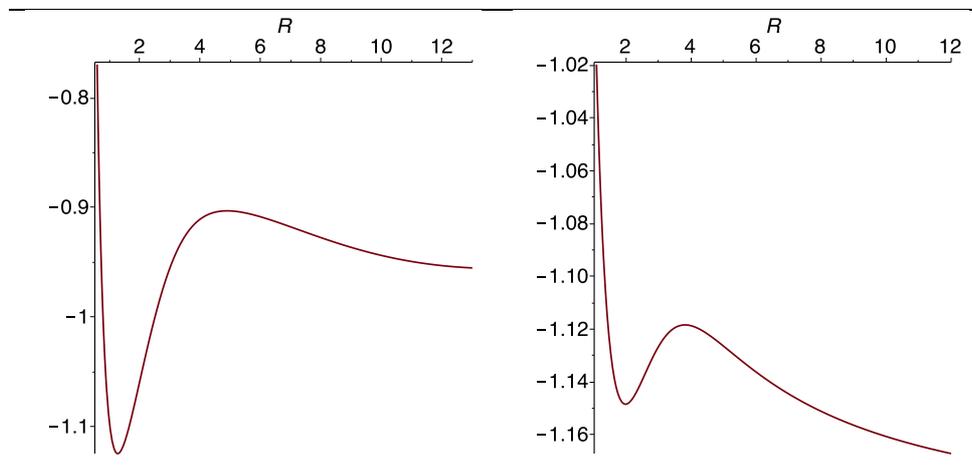


Figura 1.4: Curvas de potencial esquemáticas de una molécula diatómica. Del lado izquierdo se muestra la curva de potencial de una molécula estable y del lado derecho la curva de potencial de una molécula metaestable.

En sistemas de varios electrones resulta muy complicado construir la superficie de potencial en su totalidad, por lo que es más simple comparar la energía del aparente punto de equilibrio con la energía de los subsistemas por separado i.e. definir una energía de amarre y una energía de disociación.

La energía de amarre se define como la diferencia de energías del sistema totalmente separado E_s y la energía total E_T en el punto de equilibrio

$$E_b = E_s - E_T. \quad (1.16)$$

En la aproximación de núcleos infinitamente masivos, sólo la energía ciclotrónica de los electrones (1.5) contribuye a la energía del sistema totalmente separado.

También resulta útil definir la energía de disociación E_{dis} , como la diferencia de energía E_T en el punto de equilibrio y la energía total de los subsistemas E_{sub} separados infinitamente

$$E_{dis} = E_{sub} - E_T. \quad (1.17)$$

Si la energía de disociación de algún canal de decaimiento es negativa se interpreta que la molécula decae en dicho canal espontáneamente sin necesidad de que se le proporcione una cantidad de energía al sistema. Por el

contrario si la energía de disociación de todos los canales es positiva, entonces la molécula es estable y para disociarla es necesario agregar energía al sistema.

Se sabe que la energía de disociación de las moléculas crece como función del campo magnético [14]. Por esta razón, algunas moléculas que no son estables en ausencia de campo magnético i.e. con energía de disociación negativa, podrían volverse estables en campos magnéticos intensos. En caso de transiciones de energía de disociación negativa a positiva, se identifica un campo magnético crítico justo en el valor particular donde la energía de disociación se desvanece, es decir, a partir de este valor del campo magnético la molécula se vuelve estable.

CAPÍTULO 2

Antecedentes

2.1. Cadenas de Hidrógeno en Campos Magnéticos Intensos

La abundancia de electrones y protones en la superficie de estrellas con campos magnéticos enormes $10^9 - 10^{14}$ G motivaron a M. Ruderman [3] y a B. B. Kudryavtsev y V. S. Kadomtsev [18] independientemente, a predecir cualitativamente la existencia de cadenas de Hidrógeno finitas e incluso infinitas si el campo es suficientemente fuerte. Esta suposición resulta natural tomando en cuenta las propiedades de átomos y moléculas en campos magnéticos enormes, en particular que se vuelven más ligados y más compactos cuando la magnitud de campo magnético aumenta. Si la temperatura no es muy grande $T \sim 10$ eV los electrones y protones podrían condensarse a especies atómico-moleculares de Hidrógeno. A temperaturas mayores la radiación de cuerpo negro sería suficiente para disociar electrones y protones.

2.1.1. Sistemas Hidrogénicos de un Electrón: H, H_2^+ , H_3^{2+}

Es conocido que el átomo de Hidrógeno H y el ión molecular H_2^+ existen para cualquier magnitud del campo magnético externo. Además, en campos magnéticos mayores que $B \gtrsim 10^{11}$ G tres protones situados en la línea de campo magnético pueden ser ligados por un solo electrón, formando el ión exótico H_3^{2+} en configuración lineal. Este descubrimiento fue posible gracias

a los cálculos variacionales de alta precisión de la referencia [19]. Incluso H_3^{2+} resulta ser la cadena de Hidrógeno de un solo electrón más ligada en campos mayores que $B \gtrsim 10^{13}$ G [14]. Este descubrimiento fue utilizado para construir un modelo de la atmósfera de la estrella de neutrones aislada 1E1207.4-5209 [20]. Si la magnitud del campo magnético es mayor que $B \geq 3 \times 10^{13}$ G, el ión molecular H_4^{3+} también aparece como un sistema molecular ligado. Quizás esta es la primera indicación de que existen campos críticos para los cuales aparecen nuevas cadenas (finitas) de Hidrógeno, a diferencia de las predicciones cualitativas.

Además de encontrar los campos críticos donde los sistemas aparecen como sistemas ligados, los cálculos variacionales de alta precisión confirman cuantitativamente que los sistemas de un electrón se vuelven más ligados y más compactos con incrementos del campo magnético.

2.1.2. Sistemas Hidrogénicos de dos Electrones: H^- , H_2 , H_3^+

Sobre cadenas de Hidrógeno de dos electrones se sabe que en campos magnéticos suficientemente fuertes, el estado base aparece en la configuración donde ambos espines electrónicos son antiparalelos a la dirección del campo magnético formando un sistema con espín $S = 1$, $S_z = -1$ (a esta configuración se le denota usualmente como configuración de triplete, aunque es evidente que los estados con proyecciones $S_z = 0, -1$ tienen diferente energía). En el caso libre de campo magnético, el estado base tiene espín $S = 0$, $S_z = 0$, conocido como configuración de singulete. Lo anterior implica que el conjunto de números cuánticos del estado base evoluciona como función del campo magnético. Este fenómeno se detectó por primera vez para la molécula H_2 cuando se observó que el estado base cambia del estado de singulete $^1\Sigma_g$ (estado base en ausencia de campo y en campos débiles) al estado repulsivo de triplete $^3\Sigma_u$ en campos magnéticos intermedios $B \gtrsim 5 \times 10^8$, mientras que en campos magnéticos mayores que $B \gtrsim 3 \times 10^{10}$ el estado base es el estado ligado $^3\Pi_u$ [21]. Esto significa que la molécula H_2 no existe como sistema ligado en campos magnéticos entre $5 \times 10^8 \lesssim B \lesssim 3 \times 10^{10}$ G.

Debido a la relevancia que tienen los cálculos de la molécula H_2 en campos magnéticos para poder determinar la estabilidad de la molécula H_3 y del ión H_2^- , se incluyen en el apéndice B.3 los resultados variacionales del estado $^1\Sigma_g$ y $^3\Pi_u$. Una parte importante de estos cálculos fueron llevados a cabo como parte de esta tesis y reportados en la referencia [22].

El ión molecular H_3^+ es un compuesto de Hidrógeno que tiene una gran relevancia para la astrofísica por su abundancia. H_3^+ es la molécula poli-

atómica más simple y una de las moléculas que más se producen en procesos interestelares, solo detrás de H_2 [23]. En ausencia de campo magnético, H_3^+ existe de forma estable en configuración triangular equilátera de los protones. En un campo magnético, rápidamente se favorece la configuración lineal ($B \approx 0.2$ a.u.) [24]. El estado de menor energía es $^1\Sigma_g$ en campos magnéticos débiles menores que $B \lesssim 5 \times 10^8$ G, luego el estado de menor energía cambia al estado de triplete $^3\Sigma_u$ hasta campos magnéticos menores que 10^{10} G, y para campos magnéticos mayores el estado base es $^3\Pi_u$.

El ión negativo H^- también es una cadena estable de Hidrógeno de dos electrones. Los resultados con mayor precisión en los estados de menor energía, así como la evolución del estado base como función del campo magnético se encuentran en las referencias [25, 26].

La lista completa de sistemas hidrogénicos, de uno y dos electrones, que pueden existir de manera estable en campos magnéticos fuertes, es discutida en [14, 25].

2.1.3. Sistemas Hidrogénicos de tres Electrones: H_2^- , H_3

Sobre cadenas de Hidrógeno de tres electrones en campos magnéticos poco se sabe hasta ahora. En particular, el estado base de la cadena hidrogénica neutra H_3 fue estudiada en la referencia [27], junto con otras cadenas $\text{H}_{n=2,3,4\dots}$, en campos magnéticos $B \geq 10^{11}$ G orientados en dirección paralela al eje molecular. En la referencia [27] los autores consideraron núcleos infinitamente masivos y utilizaron un sofisticado método de Hartree Fock para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica. La precisión obtenida con este método es limitada, frecuentemente sobreestimada e incluso en algunos casos los resultados son indicados como espúreos y no confiables por los propios autores. La existencia y estabilidad de las cadenas no se discutieron en esta referencia. Sin embargo, los autores de este estudio concluyen cualitativamente que la energía de amarre por átomo de $\text{H}_{n=2,3,4\dots}$ crece y se aproxima a un valor constante con incrementos de n . Según sus resultados, la saturación de la energía se alcanza esencialmente para valores mayores que $n = 3$.

Sobre el ión molecular H_2^- en campos magnéticos intensos no se conoce ningún estudio previo.

CAPÍTULO 3

La Molécula H_3 Lineal y el Ión H_2^- en Campos Magnéticos

3.1. La molécula H_3 sin Campo Magnético

Las primeras indicaciones de la existencia de moléculas triatómicas surgieron con los experimentos llevados a cabo por J. J. Thompson [28] con iones catódicos positivos entre los años 1906 y 1914. Después de algunos años de controversia se descubrió que los experimentos de Thompson en realidad habían detectado la presencia del ión H_3^+ y no la molécula neutra H_3 (ver [29] para una secuencia histórica).

Tiempo después G. Herzberg [30] encontró que la molécula neutra H_3 también existe en configuración triangular pero es metaestable.

Teóricamente el primer estudio ~ 1919 de la molécula H_3 fue desarrollado por N. Bohr [31], llegando a la conclusión de que la molécula necesitaba recibir energía para poder formarse ya que energéticamente es más favorable tener una molécula de Hidrógeno y un átomo de Hidrógeno por separado $H_2 + H$. Otro estudio importante después del desarrollo de la mecánica cuántica ~ 1935 fue hecho por J. Hirschfelder y colaboradores [32] usando el método variacional, con resultados que corroboran que H_3 es inestable ante la disociación $H_2 + H$.

Dado que el estudio de sistemas con tres electrones y tres núcleos es técnicamente muy complejo, la aproximación de núcleos infinitamente masivos (BO de orden cero) es ampliamente utilizada para simplificar los cálculos. Bajo la consideración de núcleos fijos en sus posiciones, tiene sentido men-

cionar diferentes configuraciones con respecto al arreglo geométrico de los núcleos. Las configuraciones más estudiadas son la lineal (los tres núcleos situados sobre un eje [32]) y la configuración equilateral (los núcleos situados en los vértices de un triángulo equilátero [33]).

Al día de hoy se sabe que la molécula H_3 en configuración lineal simétrica tiene energía ~ 0.15 a.u. por debajo de la energía de tres átomos de Hidrógeno, pero en un punto silla de la superficie de potencial, que al romper la simetría de núcleos vecinos decae inmediatamente a la molécula de Hidrógeno H_2 y un Hidrógeno H [34]. Por otro lado la configuración equilateral es metaestable, la energía de su estado base está ~ 0.04 a.u. por arriba de la energía de tres átomos de Hidrógeno y su vida media es ~ 640 ns [35].

3.1.1. Generalidades de la Molécula H_3 en Configuración Lineal

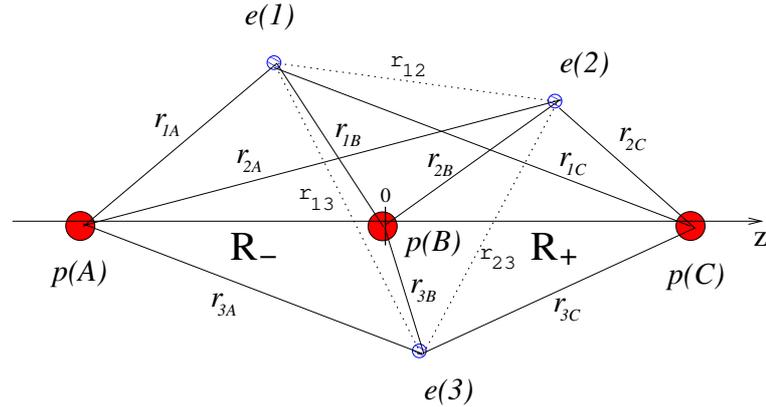


Figura 3.1: Arreglo geométrico y notaciones de la molécula H_3 en configuración lineal.

La configuración lineal de la molécula H_3 es aquella donde un eje de simetría atraviesa los tres núcleos, como se puede observar en la Figura 3.1. En la aproximación BO de orden cero, el Hamiltoniano del sistema está dado por la suma de: i) la energía cinética de los electrones, ii) los potenciales de atracción Coulombiana entre núcleos y electrones, iii) la repulsión Coulombiana entre electrones y iv) la repulsión Coulombiana clásica entre núcleos. En unidades atómicas el Hamiltoniano es

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\eta=A,B,C} \frac{1}{r_{i\eta}} \right) + \sum_{i=1}^3 \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{R_-} + \frac{1}{R_+ + R_-} + \frac{1}{R_+}, \quad (3.1)$$

donde ∇_i con $i = 1, 2, 3$ representa el vector gradiente tridimensional en las coordenadas del electrón i -ésimo. Los términos $-\frac{1}{r_{i\eta}}$ representan la atracción Coulombiana entre el electrón i -ésimo y el núcleo $\eta = A, B, C$, los términos $1/r_{ij}$ son la repulsión Coulombiana entre electrones, y los términos $\frac{1}{R_+}, \frac{1}{R_+ + R_-}$ y $\frac{1}{R_-}$ representan la repulsión clásica entre los núcleos. Un caso particular que merece especial atención es cuando las distancias internucleares entre núcleos vecinos son iguales $R_+ = R_- = R$ (ver Figura 3.1). En este caso el Hamiltoniano (3.1) conmuta con el operador de Paridad en z y las funciones de onda deben ser pares o impares ante intercambios $z \leftrightarrow -z$ ó equivalentemente ante intercambio de los núcleos extremos A y C . Además también se presenta una simetría alrededor del eje molecular (eje z en la figura 3.1) i.e. el Hamiltoniano conmuta con el operador de momento angular total \hat{L}^2 y su componente \hat{L}_z . Las cantidades conservadas son: i) la proyección de momento angular total M en el eje z , el espín total S y su proyección S_z en el eje z y la paridad ante transformaciones $z \rightarrow -z$. El estado base corresponde al estado con proyección de momento angular total $M = 0$, espín total $S = 1/2$ y paridad negativa en el eje z .

En la configuración lineal simétrica ($R_+ = R_-$) se tiene un aparente mínimo en la curva de potencial en $R_{eq} = 1.8$ a.u. con energía ~ -1.65 a.u. sin embargo resulta ser un punto silla cuando se rompe la simetría $R_+ = R_-$ y decae inmediatamente a H₂+H (con energía -1.674 a.u.), ver referencia [34].

3.1.2. La Molécula H₃ Lineal en un Campo Magnético Intenso

Si la molécula H₃ en configuración lineal interactúa con un campo magnético uniforme \mathbf{B} orientado en el eje z , es decir, paralelo al eje molecular (ver Figura 3.1), no se rompe la simetría azimutal, lo que conlleva directamente a considerar la norma simétrica $\mathcal{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$, ya que es una de las normas que reproduce el campo uniforme \mathbf{B} y presenta simetría azimutal. Basados en este argumento de simetría, la norma simétrica parece ser la más adecuada (óptima) para estudiar el sistema en el caso de la configuración paralela. Esta hipótesis se refuerza con los estudios numéricos desarrollados para otros sistemas en configuración arbitraria [14, 17, 36], donde se concluyó que la norma simétrica es la norma óptima, en el caso de la configuración paralela entre el eje molecular y la dirección del campo magnético. El Hamiltoniano en campos magnéticos es la suma del Hamiltoniano (3.1) y los términos magnéticos

en la norma simétrica

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\eta=A,B,C} \frac{1}{r_{i\eta}} \right) + \sum_{i=1}^3 \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{B^2}{8} \sum_i \rho_i^2 \\ & + \frac{B}{2} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \frac{1}{R_-} + \frac{1}{R_+ + R_-} + \frac{1}{R_+}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde ρ_i es la coordenada transversal cilíndrica del electrón i , \hat{L}_z es la proyección de momento angular total en el eje z y S_z es la proyección de espín total en el eje z .

Si el campo magnético se encuentra orientado a lo largo del eje molecular (eje z), las cantidades conservadas son: la proyección de momento angular total a lo largo del eje z (número cuántico magnético M), el espín total S , la proyección de espín total en el eje z y la paridad \pm en z en el caso de núcleos idénticos. Estas cantidades conservadas caracterizan los estados del sistema siguiendo la notación $^{2S+1}(M)^\pm$.

Debido a la presencia del término de Zeeman de espín $\propto B\hat{S}_z$ en el Hamiltoniano (3.2), se espera que para campos magnéticos muy intensos el estado de menor proyección de espín total $S = 3/2$, $S_z = -3/2$ sea el estado base, es decir, el estado con los espines de los tres electrones alineados antiparalelamente al campo magnético. En cuanto a la proyección de momento angular total, se espera que el estado base tenga proyección total $M = -3$, siguiendo el llenado de orbitales de Landau con proyecciones individuales de los electrones $m_1 = 0$, $m_2 = -1$ y $m_3 = -2$, de acuerdo con el principio de Pauli. Sin embargo esta hipótesis se pone a prueba en este trabajo estudiando también los estados con proyección de momento angular $M = -2$, $M = -4$ y $M = -5$.

3.1.3. Estudios Previos de la Molécula H_3 en Campos Magnéticos

En 1992 D. Lai E. E. Salpeter y S. L. Shapiro [27] realizaron un estudio de cadenas neutrales de Hidrógeno H_n en configuración lineal interactuando con un campo magnético paralelo al eje molecular. El estudio se realizó bajo la aproximación de núcleos infinitamente masivos usando un sofisticado método de aproximación de Hartree Fock. En [27] se incluyen resultados de la energía y de la distancia de equilibrio para la molécula H_3 , comparables directamente con los encontrados en este trabajo.

A diferencia del presente estudio, en [27] se tomó una función de prueba separable en coordenadas cilíndricas (ρ, ϕ, z) de cada electrón, compuesta por

el producto

$$\Phi_{m\nu}(\mathbf{r}) = W_m(\rho, \phi) f_{m\nu}(z),$$

donde $W_m(\rho, \phi)$ son orbitales de Landau caracterizados por número cuántico magnético m y $f_{m\nu}(z)$ son funciones desconocidas a priori. En esta base, el valor esperado del Hamiltoniano es

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{m\nu} \int dz_1 |f'_{m\nu}(z_1)|^2 - \sum_{m\nu} \int dz_1 |f_{m\nu}(z_1)|^2 \hat{V}_m(z_1) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{m\nu, m'\nu'} \iint dz_1 dz_2 D_{mm'}(z_1, z_2) |f_{m\nu}(z_1)|^2 |f_{m'\nu'}(z_2)|^2 \\ &- \frac{1}{2} \sum_{m\nu, m'\nu'} \iint dz_1 dz_2 G_{mm'}(z_1, z_2) f_{m\nu}(z_1) f_{m\nu}(z_2) f_{m'\nu'}(z_1) f_{m'\nu'}(z_2), \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde $\hat{V}_m(z)$, $D_{m,m'}(z_1, z_2)$ y $G_{m,m'}(z_1, z_2)$ son los potenciales promediados en la dirección transversal al campo magnético

$$\begin{aligned} \hat{V}_m(z) &= \sum_{\eta=A}^C \int d\mathbf{r}_\perp |W_m(\rho, \phi)|^2 \frac{1}{r_{1\eta}} \\ D_{mm'}(z_1, z_2) &= \iint d\mathbf{r}_{1\perp} d\mathbf{r}_{2\perp} |W_m(\rho_1, \phi_1)|^2 |W_{m'}(\rho_2, \phi_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \\ G_{mm'}(z_1, z_2) &= \iint d\mathbf{r}_{1\perp} d\mathbf{r}_{2\perp} W_m^*(\rho_1, \phi_1) W_m^*(\rho_2, \phi_2) W_{m'}(\rho_1, \phi_1) W_{m'}(\rho_2, \phi_2) \frac{1}{r_{12}}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Para encontrar el mínimo de energía, se varía el valor esperado del Hamiltoniano (3.3) con respecto a $f_{m\nu}$, con la condición de que sean funciones normalizables. De la variación se encuentra una ecuación de valores propios para el operador de Hartree-Fock.

La ecuación de Hartree Fock se soluciona por un método autoconsistente para f_{pq} hasta alcanzar la convergencia. Una vez obtenidos los valores propios del operador de Hartree Fock, se sustituyen en el valor esperado del Hamiltoniano (3.3), obteniéndose finalmente la aproximación a la energía.

Los resultados obtenidos en [27] presentan una relativa baja precisión para campos magnéticos $B \leq 5 \times 10^{11}$ G y en algunos casos considerados espurios por los autores. Sin embargo los resultados sugieren que la energía de disociación de H₃ con respecto al principal canal de decaimiento H₂ + H crece a medida que incrementa el campo.

Las principales diferencias entre el método de Hartree Fock y el método utilizado en el presente estudio, son las funciones de prueba separables entre las coordenadas transversales y paralelas al campo magnético, y la carencia de términos de correlación electrónica que es característica del método de Hartree Fock.

Algunos años después, D. Lai y Z. Medin utilizaron el método de Density Functional Theory (DFT) para estudiar cadenas de Hidrógeno H_n en campos magnéticos intensos [37]. Sin embargo los resultados sobreestiman la energía en ~ 10 por ciento en comparación con los resultados de Hartree Fock. Esto se debe a que DFT no es un método confiable para sistemas de pocos cuerpos. Además de estas referencias, no existen otros estudios de H_3 en campos magnéticos intensos. Las discrepancias entre ambos métodos sugieren que es necesario un estudio independiente.

3.2. El Ión molecular H_2^-

3.2.1. Generalidades del Ión molecular H_2^-

El anión molecular H_2^- es un ión de la molécula H_2 con carga negativa ya que posee un electrón más. Dada la abundancia de la molécula de Hidrógeno H_2 , el anión H_2^- es considerado uno de los más importantes y abundantes aniones en la naturaleza. Aunque su vida media estimada es corta ($\tau \sim 10^{-15}$ s) para ser detectado directamente [38], se cree que es crucial en varios procesos de colisión, por ejemplo $e^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}^-$.

Estudios teóricos afirman que la curva de potencial de H_2^- tiene un punto de equilibrio con energía $E = -1.06$ a.u. en $R_{eq} \sim 2$ a.u. (ver [39] por ejemplo). Comparado con el sistema disociado $\text{H}_2 + e$, con energía $E = -1.17$ a.u. H_2^- es inestable a distancias internucleares cercanas a la distancia de equilibrio de H_2 ($R_{eq}^{\text{H}_2} = 1.4$ a.u.). Sin embargo, la energía de H_2^- es menor que la energía de $\text{H}_2 + e$ si la distancia internuclear es mayor que $R \geq 3$ a.u.

En las últimas décadas se han llevado a cabo varios esfuerzos experimentales [40, 41] para detectar su existencia y su vida media. Estudios recientes [42] afirman que la curva de potencial del estado base soporta estados metaestables con vidas medias que llegan al orden de microsegundos.

El Hamiltoniano en unidades atómicas de H_2^- y bajo la aproximación de núcleos infinitamente masivos es

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\eta=A,C} \frac{1}{r_{i\eta}} \right) + \sum_{i=1}^3 \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{R}. \quad (3.5)$$

En la Figura 3.2 se presenta el arreglo geométrico y las notaciones del ión molecular H_2^- , por simplicidad el origen de coordenadas se elige en el punto medio entre los dos protones. De esta manera, la simetría \pm en el eje z ante transformaciones $z \rightarrow -z$ se mantiene. El estado base tiene espín total $S = 1/2$, momento angular cero y paridad negativa en el eje z ($^2\Sigma^-$).

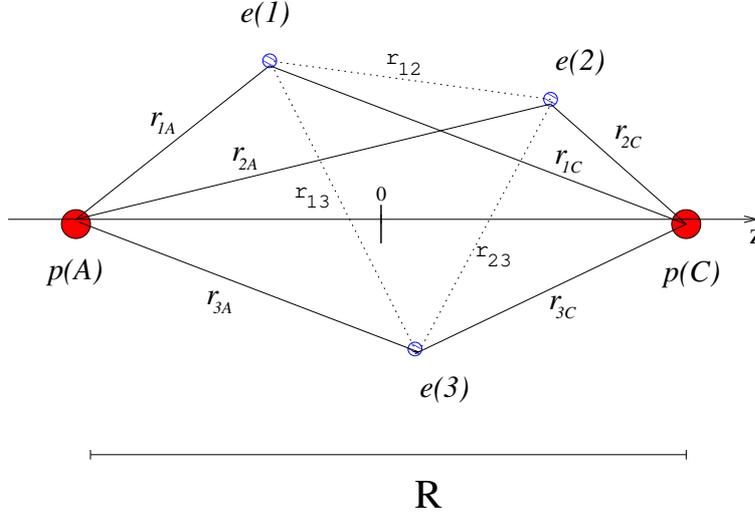


Figura 3.2: Arreglo geométrico y notaciones del ión molecular H_2^- .

3.2.2. El Ión Molecular H_2^- en Campos Magnéticos Intensos

El Hamiltoniano de H_2^- en un campo magnético paralelo al eje molecular (eje z), es la adición del Hamiltoniano (3.5) más los términos magnéticos en la norma simétrica ($\mathcal{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$)

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\eta=A,C} \frac{1}{r_{i\eta}} \right) + \sum_{i=1}^3 \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{B^2}{8} \sum_i \rho_i^2 \\ & + \frac{B}{2} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \frac{1}{R}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde (ρ_i, ϕ_i, z_i) son las coordenadas cilíndricas del electrón i -ésimo, \hat{L}_z es la proyección en z del momento angular total y \hat{S}_z la proyección de espín total. Las cantidades conservadas son básicamente las mismas que para la molécula H_3 lineal en un campo magnético: la proyección de momento angular total a lo largo del eje z (número cuántico magnético M), el espín total S , la proyección de espín total en el eje z y la paridad \pm en z en el caso de núcleos idénticos. Los estados se caracterizan por la notación $^{2S+1}(M)^\pm$.

Nuevamente por la presencia del término de Zeeman de espín BS_z en el Hamiltoniano (3.6), se espera que en campos magnéticos intensos el estado base sea de espín total $S = 3/2$. Siguiendo el llenado de orbitales de Landau con proyecciones individuales de los electrones $m_1 = 0$, $m_2 = -1$ y $m_3 =$

-2 , el número cuántico magnético total del estado base es presumiblemente $M = -3$.

CAPÍTULO 4

Metodología

La ecuación de Schrödinger es exactamente soluble para un número muy reducido de potenciales, es por ello que distintos métodos de aproximación juegan un rol importante en la mecánica cuántica. En el caso particular de moléculas en campos magnéticos se tienen dos tipos de potenciales que por separado son exactamente solubles: el potencial Coulombiano y el magnético (orbitales de Landau). Sin embargo, al interaccionar varios cuerpos cargados vía el potencial de Coulomb además de la interacción con el campo magnético externo, no existe solución analítica y es necesario recurrir a métodos de aproximación. En estos casos el método variacional es una herramienta muy utilizada ya que es el método más confiable para estudiar problemas apenas más complicados que los problemas triviales y exactamente solubles. Las soluciones exactas de los potenciales por separado sirven como motivación para proponer una función de prueba adecuada que conlleve a energías aproximadas cercanas a la exacta. En este capítulo se mencionan algunos aspectos básicos del método variacional, el criterio para elegir funciones de prueba y una breve descripción sobre el proceso numérico de minimización.

4.1. El Método Variacional

El principio variacional

Existe un principio básico en mecánica cuántica (Principio Variacional) que establece que el mínimo del funcional de energía corresponde al estado base de energía del sistema

$$E_0 = \min_{\{\psi\}} \varepsilon[\psi(\vec{r})] = \min_{\{\psi\}} \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\vec{r}}{\int \psi^* \psi d\vec{r}}, \quad (4.1)$$

donde ψ es una función que depende de las coordenadas del sistema. Además, se puede probar que el funcional de energía debe ser igual o mayor que la energía exacta del estado base

$$\varepsilon(\psi) \geq E_0, \quad (4.2)$$

para cualquier función arbitraria ψ .

Teorema

Sea \hat{H} el Hamiltoniano de un sistema, entonces el funcional de energía es minimizado cuando $\psi(\mathbf{r})$ es la función propia del estado base de la ecuación de Schrödinger.

Prueba

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

$$\hat{H} \phi_n = E_n \phi_n, \quad n = 1, 2 \dots \infty, \quad (4.3)$$

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

$$\psi = \sum_n C_n \phi_n. \quad (4.4)$$

En esta base, el valor esperado del Hamiltoniano es

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

Ordenando los valores propios del Hamiltoniano, $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$, la desigualdad $(E_n - E_0) \geq 0$ se satisface, y por lo tanto también se satisface la desigualdad

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

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

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\vec{r} \geq E_0, \quad (4.5)$$

es decir, el valor esperado del Hamiltoniano es siempre mayor que la energía del estado base y solo son iguales si la función ψ coincide con la función propia del Hamiltoniano correspondiente al estado base.

El método variacional

El método variacional es un método de aproximación ampliamente utilizado en mecánica cuántica. El método está basado en el principio variacional y consiste en proponer una función de prueba $\psi_t(\mathbf{r}, \{\alpha\})$ (subíndice t por la palabra “trial” en inglés que significa prueba) dependiente de las coordenadas de los grados de libertad del sistema y de un conjunto de parámetros $\{\alpha\}$. El objetivo es que la función de prueba ψ_t imite a la función exacta del estado base del sistema. Los parámetros $\{\alpha\}$ son conocidos como parámetros variacionales debido a que se varían para encontrar la mejor aproximación a la función de onda exacta de acuerdo con el principio variacional. La energía variacional es el valor esperado del Hamiltoniano usando la función de prueba

$$\varepsilon_{var} = \frac{\int \psi_t^* \hat{H} \psi_t d^n \mathbf{r}}{\int \psi_t^* \psi_t d^n \mathbf{r}}, \quad (4.6)$$

con \hat{H} un Hamiltoniano estándar de un sistema de n partículas

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta^{(3n)} + V, \quad (4.7)$$

compuesto por un término cinético y un término de potencial en unidades atómicas y con la definición del operador

$$\Delta^{(3n)} = \sum_{i=1}^n \nabla_i^2, \quad (4.8)$$

en donde ∇_i^2 es el operador Laplaciano tridimensional. La energía total del sistema es aproximada precisamente por el mínimo del valor esperado del

Hamiltoniano (4.6). En casos simples, la optimización de los parámetros variacionales puede ser un proceso analítico, pero en la mayoría de los casos se tiene que recurrir a métodos de minimización numérica.

Es posible que la función de prueba sea a su vez una combinación lineal de funciones

$$\Psi_t = \sum_{\tau} A_{\tau} \psi_{\tau}. \quad (4.9)$$

Usualmente cada una de estas funciones representa un Ansatz (estimación ó suposición en alemán) que describe diferentes situaciones físicas. En el caso de varias partículas, la combinación lineal es consecuencia, por ejemplo, de las permutaciones de partículas idénticas en la función de prueba. Los coeficientes lineales $\{A_{\tau}\}$ pueden ser considerados como parámetros variacionales. El principio variacional es importante ya que establece a la energía exacta del estado base como una cota inferior de la energía variacional.

El método variacional en sí no establece una receta para proponer funciones de prueba. Generalmente se debe apelar a la intuición física para obtener energías variacionales cercanas a la exacta. Algunas recetas proponen una expansión en una base completa (funciones gaussianas, orbitales atómicos, etc). Sin embargo, en ocasiones los términos de la base poco tienen que ver con el comportamiento de la función exacta y la convergencia puede llegar a ser muy lenta. La receta que se sigue en este trabajo considera las simetrías y comportamientos asintóticos que debe poseer la función de onda exacta. Este criterio es conocido como relevancia física y se describe a detalle en la siguiente sección.

4.2. Funciones de Prueba Físicamente Relevantes

El criterio para elegir funciones de prueba que se sigue en este trabajo se le llama en ocasiones argumento de relevancia física (ver [43–45]). Este criterio establece que las funciones de prueba deben reproducir las simetrías del sistema y el comportamiento de la función exacta en casos límites.

En los casos no analíticamente solubles donde la función de onda exacta no se conoce, es conveniente analizar el comportamiento del potencial asociado a una función de prueba Ψ_t , definido como

$$E_{\psi_t} - V_{\psi_t} = \frac{-\frac{1}{2}\Delta^{(3n)}\psi_t}{\psi_t}. \quad (4.10)$$

El potencial asociado a la función de prueba ψ_t representa un potencial para

el cual la función de prueba satisface la ecuación de Schrödinger

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta^{(3n)} + V_{\psi_t} - E_{\psi_t}\right)\psi_t = 0. \quad (4.11)$$

El ejemplo más simple es la función gaussiana cuyo potencial asociado es un potencial de oscilador armónico, en este caso una función de prueba Gaussiana reproduce exactamente la función de onda de oscilador armónico. La idea en general es que el potencial asociado se parezca lo más posible al potencial original o que al menos reproduzca su comportamiento asintótico en casos límite. En el caso particular de átomos y moléculas en campos magnéticos muy intensos, los casos límites son cerca de las singularidades de Coulomb y a grandes distancias de los centros cargados, donde debe presentarse un comportamiento de oscilador armónico producido por el campo magnético. Siguiendo este argumento, el potencial asociado a la función de prueba debe incluir términos singulares por cada interacción Coulombiana y potenciales de oscilador armónico que dominen a grandes distancias de los centros cargados (núcleos).

Además, resulta conveniente escribir la energía variacional (4.6) en términos del potencial asociado

$$\varepsilon_{var} = \frac{\int \psi_t^* (V + E_{\psi_t} - V_{\psi_t}) \psi_t d^n \mathbf{r}}{\int \psi_t^* \psi_t d^n \mathbf{r}}. \quad (4.12)$$

En el caso (4.9) donde la función de prueba es una combinación lineal de funciones, a cada término ψ_τ le corresponde un potencial asociado $V_\tau - E_\tau$. Entonces la energía variacional en términos de los potenciales asociados se escribe

$$\varepsilon_{var} = \frac{\int \Psi_t^* (V \Psi_t + \sum_\tau A_\tau (E_\tau - V_\tau) \psi_\tau) d^n \mathbf{r}}{\int \Psi_t^* \Psi_t d^n \mathbf{r}}. \quad (4.13)$$

4.3. Función de Prueba Orbital Electrónica

De acuerdo con el criterio de relevancia física [14, 43], en el presente estudio se diseñó una función de prueba que reproduce las singularidades de Coulomb y el comportamiento de oscilador armónico a grandes distancias de los centros cargados. La función de prueba espacial es el producto de orbitales moleculares de tipo Guillemin-Zener multiplicados por funciones tipo orbitales de Landau (1.3) para cada electrón interactuando con el campo magnético. La función tipo Guillemin-Zener resulta una buena interpolación no lineal, entre orbitales moleculares que describen adecuadamente el comportamiento de átomo unido (orbitales tipo Heitler-London) y los orbitales

que describen bien el comportamiento cerca del límite disociativo (orbitales tipo Hund-Mulliken). Además, la función de prueba contiene un factor de correlación electrónica en forma exponencial, que reproduce las singularidades Coulombianas entre electrones. Los orbitales tipo Guillemin-Zener son dominantes cerca de las singularidades de Coulomb y los orbitales de Landau son dominantes a grandes distancias del eje z , donde domina la interacción magnética. Dicha función de onda espacial tiene la forma

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \prod_{k=1}^3 \left(\rho_k^{|m_k|} e^{im_k \phi_k} e^{-\alpha_{kA} r_{kA} - \alpha_{kB} r_{kB} - \alpha_{kC} r_{kC} - \frac{B}{4} \beta_k \rho_k^2} \right) \times e^{\alpha_{12} r_{12} + \alpha_{13} r_{13} + \alpha_{23} r_{23}}, \quad (4.14)$$

donde ρ_k , z_k y ϕ_k son las coordenadas cilíndricas del electrón $k = 1, 2, 3$. Los términos $r_{k\eta}$, con $\eta = A, B, C$, representan distancias entre el núcleo η y el electrón k -ésimo

$$r_{kA} = \sqrt{\rho_k^2 + (z_k - z_\eta)^2},$$

donde $z_A = -R_-$, $z_B = 0$ y $z_C = R_+$, de acuerdo con la Figura (3.1) y r_{ij} representa la distancia relativa entre los electrones i y j

$$r_{ij} = \sqrt{\rho_i^2 + \rho_j^2 - 2\rho_i \rho_j \cos(\phi_i - \phi_j) + (z_i - z_j)^2}.$$

m_k representa el número cuántico magnético del electrón k . Para el estado base el número cuántico magnético total es $M = -3$ con números cuánticos magnéticos de los electrones individuales $m_1 = 0$, $m_2 = -1$ y $m_3 = -2$.

Los parámetros $\alpha_{ij}, \alpha_{i\eta}$, β_i , con $i, j = 1, 2, 3$ son parámetros variacionales que representan cargas efectivas. Los parámetros variacionales $\alpha_{i\eta}$ actúan como cargas eléctricas efectivas apantalladas (ó antiapantalladas) del núcleo η , vista desde el electrón k . Los parámetros β_k son factores de apantallamiento (ó antiapantallamiento) de la carga del electrón k en el campo magnético, y de un modo similar, los parámetros α_{ij} son cargas apantalladas de la interacción electrón-electrón. En el caso de la molécula H_3 , las distancias internucleares R_\pm pueden ser consideradas como parámetros variacionales en la aproximación BO de orden cero. El número total de parámetros variacionales es 17. En el caso particular del ión molecular H_2^- los parámetros α_{iB} deben fijarse a cero ya que no existe núcleo en el centro de coordenadas (ver Figura 3.1), y sólo existe una distancia internuclear, por lo que el número de parámetros variacionales se reduce a 13.

El cálculo de los potenciales asociados a la función de prueba orbital (4.14) se presenta con detalle en el Apéndice B.1.

4.4. Función de Espín Electrónico

El acoplamiento de tres electrones de espín $1/2$ da lugar a un espín total con valor $S = 3/2$ ó $S = 1/2$. En el Apéndice A.1 se discute a detalle las posibles funciones de espín de tres electrones y se presenta un procedimiento para calcular valores esperados.

En campos magnéticos muy intensos los estados de menor energía son aquellos con menor proyección de espín ($S = 3/2$ y $S_z = -3/2$ en el caso de tres electrones), ya que el término de Zeeman magnético ($\propto BS_z$) en el Hamiltoniano (3.2) disminuye la energía en mayor grado para estos estados.

La función de espín para el estado de interés en este trabajo ($S = 3/2, S_z = -3/2$) es la función simétrica

$$\chi_4 = \beta\beta\beta. \quad (4.15)$$

Para aclarar la notación, ver el apéndice A.1.

4.5. Función de Prueba Total Electrónica

La función de onda total electrónica, compuesta por el producto de la parte orbital (4.14) y la parte de espín(4.15)

$$\Phi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)\chi_4, \quad (4.16)$$

debe ser totalmente antisimétrica con respecto al intercambio de electrones. Para esto se introduce el operador de antisimetrización de tres electrones

$$\hat{A} = \sum_P (-1)^P \hat{P} = \hat{1} - \hat{P}_{12} - \hat{P}_{13} - \hat{P}_{23} + \hat{P}_{231} + \hat{P}_{312}, \quad (4.17)$$

donde las permutaciones \hat{P} actúan sobre las coordenadas de los electrones. \hat{P}_{ij} es el operador de permutación de los electrones $i \leftrightarrow j$, y \hat{P}_{ijk} cambia la posición de (123) a (ijk). Dado que la función de espín (4.15) es totalmente simétrica ante el intercambio de electrones, solo es necesario aplicar el operador de antisimetrización 4.17) a la parte orbital (4.14) para garantizar que el producto es totalmente antisimétrico. La función de prueba electrónica total es entonces

$$\Psi = \hat{A}\Phi = \beta\beta\beta[\hat{1} - \hat{P}_{12} - \hat{P}_{13} - \hat{P}_{23} + \hat{P}_{231} + \hat{P}_{312}]\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3). \quad (4.18)$$

En el caso particular $R_+ = R_-$ debe considerarse además una simetrización con respecto de los núcleos extremos A y C , aplicando el operador

$$\hat{S} = \hat{I} + \sigma\hat{P}_{AC}, \quad (4.19)$$

a la función (4.18), donde σ define la paridad (positiva/negativa) con respecto al intercambio de los núcleos extremos. Esta simetrización garantiza que la función de prueba es par/impar en la dirección z .

Usando el hecho de que el operador de antisimetrización es hermítico ($\hat{A}^\dagger = \hat{A}$) e idempotente ($\hat{A}^n = \hat{A}$), se puede reducir el número de permutaciones en el valor esperado de cualquier operador simétrico ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$), de la siguiente manera

$$\langle \hat{B} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle \hat{A} \Phi | \hat{B} | \hat{A} \Phi \rangle}{\langle \hat{A} \Phi | \hat{A} \Phi \rangle} = \frac{\langle \hat{A} \Phi | \hat{B} | \Phi \rangle}{\langle \hat{A} \Phi | \Phi \rangle}, \quad (4.20)$$

resultando únicamente necesario simetrizar el conjugado $\langle \Phi |$ de la función de prueba $|\Phi\rangle$.

4.6. Cálculo Numérico de la Energía Variacional

Para el presente trabajo se diseñó un programa de cómputo paralelizado de alto rendimiento. El programa corresponde al cálculo de la energía variacional de la molécula triatómica H_3 lineal, en campos magnéticos con dirección paralela al eje molecular y con núcleos fijos. El programa realiza cálculos para estados con espín total $S = 3/2$, número cuántico magnético M y paridad \pm en el eje z . El código es fácilmente adaptable para estudiar el ión molecular H_2^- simplemente considerando la carga eléctrica del núcleo central como cero ($Z_B = 0$, véase Figura 3.1).

El proceso de cálculo consta esencialmente de dos partes: la integración del valor esperado del Hamiltoniano y su minimización con respecto a los parámetros variacionales.

En el caso de moléculas de tres electrones en campos magnéticos se tienen nueve grados de libertad, i.e. las integrales del funcional de energía son nueve-dimensionales, mientras que el número total de parámetros variacionales es 17. Las rutinas de integración (cubature) y de minimización (MINUIT) empleadas en el cálculo, se describen con mayor detalle en las próximas secciones.

Los cálculos fueron realizados alternadamente en los clusters *xook* y *karen* del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. El cluster *karen* cuenta con 136 procesadores en su mayoría Intel Xeon(R) CPU, a 2.7 GHz.

Estas facilidades permiten usar simultáneamente múltiples procesadores (~ 64 procesadores) en la rutina de integración numérica. Con el propósito de

acelerar el proceso de minimización, se limitó el número máximo de evaluaciones en la integración numérica. Al final de cada etapa en la minimización, se verificó la precisión alcanzada aumentando dicho número de evaluaciones. La estimación indica que un máximo de 100 millones de puntos garantiza una precisión de dos a tres dígitos decimales correctos en la energía variacional. Esta es la precisión que se pretende alcanzar en este trabajo.

4.6.1. Integración Numérica Multidimensional

Para evaluar las integrales numéricas multidimensionales de la energía variacional (4.6), se utilizó la rutina *cubature*¹, que está basada en un algoritmo adaptivo descrito por Genz y Malik (1980) y Berntsen, Espelid y Genz, en las referencias [46, 47]. Esta rutina particiona adaptivamente el dominio de integración recursivamente en subdominios más pequeños, aplicando la misma regla de cuadratura multidimensional (*cubatura*) a cada uno de los subdominios hasta que se consigue la convergencia en la integración. Para acelerar el proceso de integración, se limitó el número máximo de puntos para la evaluación de las integrales en cada subdominio. Esto provoca que no se alcance la convergencia en la integración si no se toma un número máximo de puntos adecuado, sin embargo es suficiente para etapas preliminares.

En principio, el método variacional establece que las integrales necesarias para calcular el valor esperado del Hamiltoniano se deben evaluar en todo el espacio de configuración. Es decir, para cada electrón en coordenadas cilíndricas $z \in (-\infty, \infty)$, $\rho \in (0, \infty)$ y $\phi \in (0, 2\pi)$.

En la práctica se sabe que para estados ligados, la función de prueba es esencialmente diferente de cero solo en un dominio finito, y que por condiciones de frontera, la función de onda se desvanece en los extremos del espacio de configuración. Aunque existen transformaciones de coordenadas que mapean intervalos infinitos a intervalos finitos, estas transformaciones son no-lineales y en general conducen a una pérdida de precisión. Por esta razón es preferible integrar sobre dominios finitos que sean suficientemente grandes. Para determinar los límites del dominio finito se introducen intervalos de integración adyacentes a la parte principal. Estos intervalos de integración adyacentes están definidos por los límites [$z \in (0, z_{max})$, $\rho \in (\rho_{max}, 2\rho_{max})$] para la coordenada ρ , y [$z \in (z_{max}, 2z_{max})$, $\rho \in (0, \rho_{max})$] para la coordenada z . Las contribuciones de los intervalos adyacentes a la energía deben ser pequeñas ($\sim 10^{-8}$ por ciento) comparadas con la contribución del intervalo principal.

Además, el intervalo principal de integración es dividido en subintervalos para aislar las regiones de mayor contribución a la energía. Esta subdivi-

¹ <http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Cubature>

sión del intervalo principal de integración se propone siguiendo el perfil del integrando a lo largo de cada dirección.

En el Apéndice B.2 se presenta con detalle un análisis para diseñar la partición del dominio de integración numérica y para determinar los dígitos estables de la energía variacional.

4.6.2. Minimización Numérica

El programa construido en el presente trabajo usa una versión del minimizador MINUIT [48], traducida al lenguaje C incluida en algunas versiones de ROOT, para minimizar la energía variacional. Esta adaptación permite fijar y liberar parámetros, opción que en nuevas versiones de ROOT está ausente.

El programa de minimización se encarga de buscar la configuración óptima de parámetros que minimiza la energía variacional (4.13). En este trabajo se utilizó la opción MIGRAD de MINUIT que determina los gradientes para buscar el mínimo de la energía.

La evaluación de las integrales nueve dimensionales para el cálculo de la energía variacional puede llegar a tomar mucho tiempo (~ 2 horas por cada evaluación de la energía variacional para obtener una precisión de dos dígitos decimales), por lo que es conveniente seguir un proceso o estrategia de minimización para evitar cálculos innecesarios. En este trabajo se implementó una estrategia de minimización tomando en cuenta la jerarquización de los parámetros de acuerdo a su contribución a la energía variacional: i) primero minimizando la energía con respecto a las distancias internucleares ii) minimizando con respecto a los parámetros β que representan cargas apantalladas de los electrones en el campo magnético, iii) minimizando con respecto a los parámetros $\alpha_i\eta$ ($i = 1, 2, 3$ y $\eta = A, B, C$) que representan cargas apantalladas del núcleo vistas desde los electrones y finalmente iv) minimizando con respecto a los parámetros α_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) que representan cargas apantalladas de los electrones vistas desde los otros electrones. De acuerdo con esta jerarquización, se llevaron a cabo minimizaciones variando bloques de dos o tres parámetros mientras los demás se mantienen fijos. Específicamente el orden de minimización se eligió de la siguiente manera (ver la función de prueba orbital (4.14))

- R_+ y R_-
- β_1, β_2 y β_3
- α_{1A}, α_{1B} y α_{1C}
- α_{2A}, α_{2B} y α_{2C}

- α_{3A} , α_{3B} y α_{3C}
- α_{12} , α_{13} y α_{23}

Para el campo magnético más débil $B = 10^{11} G$ se llevaron a cabo minimizaciones exhaustivas utilizando la opción MIGRAD de MINUIT con más de 1000 evaluaciones de la energía. Para los demás valores del campo magnético se utilizaron como semilla los parámetros óptimos en campos magnéticos vecinos ó incluso se utilizaron interpolaciones y extrapolaciones lineales o con una función suave

$$par(B) = a * (B - b)^c + d,$$

de cada parámetro como función del campo magnético. Después se minimizó variando bloques de parámetros con un máximo de 20 evaluaciones de la energía con un número máximo de 50 millones de puntos para evaluar las integrales.

Como resultado de esta estrategia de minimización se obtuvo una evolución suave de los parámetros variacionales como función del campo magnético y una convergencia más rápida de la energía variacional sin necesidad de minimizaciones exhaustivas (ver el siguiente capítulo).

CAPÍTULO 5

Resultados

Se llevaron a cabo cálculos variacionales de los sistemas formados por tres protones y tres electrones ($3p,3e$) y dos protones y tres electrones ($2p,3e$) en presencia de un campo magnético intenso, en el rango de intensidades de interés astrofísico $10^{11} \leq B \leq 4.414 \times 10^{13}$ G. Los núcleos se asumen infinitamente masivos y fijos en sus posiciones en configuración lineal paralela a la dirección del campo magnético. Para el estudio se consideraron los estados de presumible menor energía: los estados del cuádruplete (espín total $S = 3/2$) $^4(-3)^+$, $^4(-4)^+$ y $^4(-5)^+$.

La función de prueba utilizada en este trabajo (4.18) es consistente [14] con la física del sistema: reproduce el comportamiento correcto cerca de las singularidades de Landau y el comportamiento de oscilador armónico en la dirección transversal al campo a grandes distancias de los centros cargados. La distancia internuclear también se considera como un parámetro variacional. Para el cálculo numérico de la energía variacional, se diseñó un código computacional en c++ usando las formulas descritas en el Apéndice B.1. Los cálculos fueron realizados alternadamente en los clusters `xook` y `karen` del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. El cluster `karen` cuenta con 136 procesadores en su mayoría Intel Xeon(R) CPU, a 2.7 GHz. Cada evaluación de la energía toma 120 minutos y se necesitan cientos de evaluaciones para encontrar el mínimo en el espacio multidimensional de parámetros.

En este capítulo se presentan los resultados variacionales de la energía total, distancias internucleares de equilibrio, niveles vibracionales y parámetros variacionales óptimos.

El resultado principal de este trabajo es que existen campos magnéticos

críticos a partir de los cuales la molécula H_3 y el ión molecular H_2^- aparecen como estados ligados estables ante decaimientos. Los cálculos variacionales indican que para campos magnéticos mayores que $B \geq B_c^{(\text{H}_3)} \sim 1.9 \times 10^{11}$ G la cadena molecular H_3 existe en forma estable, mientras que para campos magnéticos $B \geq B_c^{(\text{H}_2^-)} \sim 2.7 \times 10^{11}$ G el ión molecular H_2^- también existe de manera estable.

5.1. La Molécula H_3 Lineal en Campos Magnéticos Intensos

Dentro de los estados estudiados se encuentra el estado con número cuántico magnético total $M = -3$ con la configuración de números cuánticos magnéticos individuales $m_1 = 0, m_2 = -1, m_3 = -2$ (de acuerdo con el llenado electrónico que garantiza la cancelación de las fuerzas de Pauli). Este estado es el estado base de ambos sistemas hidrogénicos H_3 y H_2^- en el rango de campos magnéticos estudiados. Tomando diferentes combinaciones de m_i no se obtienen energías menores. Los estados con $M = -4, -5$ siempre tienen una mayor energía que el estado base ${}^4(-3)^+$.

5.1.1. Resultados Variacionales del Estado Base ${}^4(-3)^+$

Se llevaron a cabo cálculos variacionales de la molécula H_3 lineal en presencia de un campo magnético paralelo al eje molecular, en un rango desde $B \geq 10^{11}$ G hasta el límite de Schwinger $B \leq 4.414 \times 10^{13}$ G, en el estado presumible de menor energía ${}^4(-3)^+$, usando la función de prueba (4.18). La configuración de números cuánticos magnéticos de los electrones individuales es $m_1 = 0, m_2 = -1$ y $m_3 = -2$ de acuerdo con el llenado electrónico descrito en la Sección 1.5.2, y se probó cuantitativamente que otra configuración no lleva a una energía menor. En principio la función de prueba debe incluir todas las combinaciones posibles de números cuánticos m_i , sin embargo no se espera que esta generalización disminuya la energía variacional en dígitos significativos y está fuera de los objetivos de este trabajo. La energía total y la distancia internuclear de equilibrio $R_{eq} = R_+ = R_-$ se presentan en la Tabla 5.1 y sus correspondientes gráficas en la Figura 5.1 como función del campo magnético. Se obtuvieron energías variacionales con dos dígitos decimales estables para todos los valores del campo y tres dígitos decimales de la distancia internuclear de equilibrio entre núcleos vecinos. Los resultados de la referencia [27] también se incluyen en la Tabla 5.1 para comparación. Uno de los resultados del presente estudio es que las energías variacionales

son sistemáticamente menores que los resultados previos [27] para todos los valores del campo magnético $10^{11} \leq B \leq 10^{13}$ G. En el campo magnético más débil para el que se puede comparar ($B = 10^{11}$ G) la diferencia entre la energía obtenida en [27] y la del presente estudio es del 1.5 por ciento. La diferencia entre los resultados de ambos estudios se reduce a medida que el campo magnético incrementa, de modo que para el campo magnético más intenso que se puede comparar ($B = 10^{13}$ G) los dos dígitos decimales de la energía coinciden.

Los resultados muestran que la energía total de H₃ decrece suave y monótonamente como función del campo magnético. Esto se debe principalmente a la contribución del término de Zeeman proveniente de la interacción del espín electrónico con el campo magnético. La distancia internuclear de equilibrio también decrece como función del campo magnético y por lo tanto H₃ se vuelve más ligado y más compacto a medida que el campo magnético se incrementa.

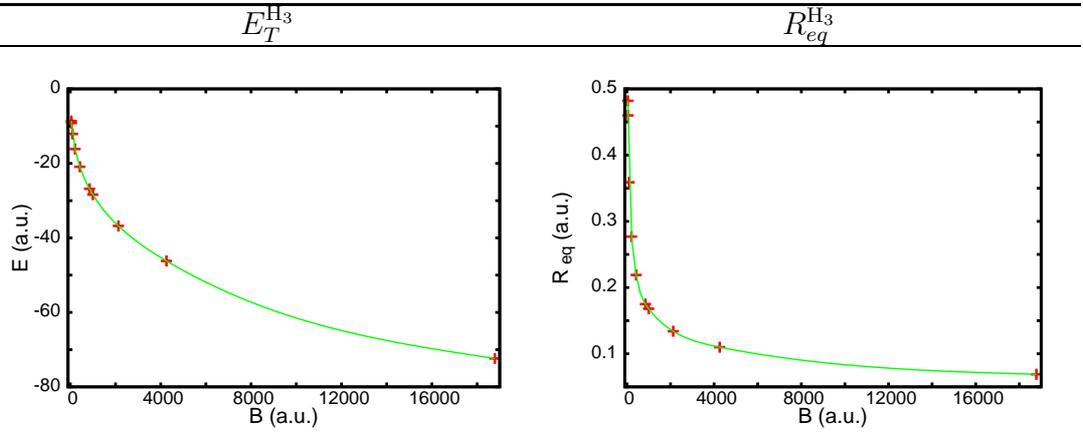


Figura 5.1: Energía total E_T y distancia internuclear de equilibrio $R_+ = R_- = R_{eq}$ del estado base $^4(-3)^+$ de la molécula H_3 lineal en presencia de un campo magnético paralelo al eje molecular. Estas gráficas corresponden a los resultados variacionales de la Tabla 5.1.

Para el proceso de minimización se siguió la estrategia descrita en la sección 4.6.2. Los parámetros variacionales óptimos de la función de prueba (4.18) correspondientes a la molécula H_3 lineal, en el estado base $^4(-3)^+$, se presentan en la Tabla 5.2. Las gráficas correspondientes se encuentran en la Figura 5.2. Todos los parámetros exhiben un comportamiento creciente como función del campo magnético y parecen converger a un cierto valor en campos magnéticos muy grandes. También se puede notar que los parámetros de correlación α_{ij} son pequeños pero no nulos, y contribuyen a la energía total generando una contribución no despreciable si se compara con la energía obtenida con el método de Hartree Fock [27].

B (10 ⁹ G)	E_T (a.u.)	R_{eq} (a.u.)
100.0	-8.62 -8.50 [†]	0.482 0.48 [†]
117.5	-9.18	0.460
235.0	-12.09	0.359
500.0	-16.15 -16.08 [†]	0.277 0.27 [†]
1000.0	-20.90 -20.81 [†]	0.219 0.22 [†]
2000.0	-26.83 -26.75 [†]	0.175 0.17
2350.0	-28.39	0.168
5000.0	-36.78 -36.77 [†]	0.134 0.13 [†]
10000.0	-46.19 -46.19 [†]	0.110 0.11 [†]
44140.0	-72.37	0.069

Tabla 5.1: Energía total E_T y distancia internuclear de equilibrio $R_{eq} = R_+ = R_-$ entre núcleos vecinos de la molécula H₃ lineal en presencia de un campo magnético B orientado en dirección paralela al eje molecular. Los números marcados con [†] representan los resultados obtenidos en la referencia [27].

par \ B (10^9 G)	100.0	117.5	235.0	500.0	1000.0	2000.0	2350.0	5000.0	10000.0	44140.0
α_{1A}	1.2010	1.2781	1.7482	1.8892	2.0296	2.1301	2.1453	2.2795	2.4775	3.4989
α_{1B}	0.7351	0.7700	0.9301	1.0804	1.2298	1.3508	1.3705	1.5251	1.7493	2.6633
α_{1C}	0.6798	0.7136	0.9222	1.0810	1.3282	1.4901	1.5030	1.6131	1.7871	2.5004
α_{2A}	0.9658	0.9940	1.0605	1.2032	1.3584	1.4382	1.4477	1.5352	1.6597	2.2013
α_{2B}	0.3371	0.4008	0.8726	0.9672	1.0525	1.0648	1.0683	1.0956	1.1404	1.3502
α_{2C}	0.6831	0.7419	1.1789	1.2922	1.4216	1.5163	1.5368	1.7120	1.9913	3.2993
α_{3A}	0.7005	0.7493	0.9395	1.0532	1.1726	1.2899	1.3022	1.4811	1.7955	3.3496
α_{3B}	0.5102	0.5657	0.7750	0.8627	0.9384	0.9691	0.9737	1.0103	1.0764	1.4507
α_{3C}	0.4012	0.6891	0.9392	1.0352	1.1512	1.2172	1.2297	1.3268	1.5073	2.4012
α_{12}	0.1832	0.2138	0.4354	0.4662	0.4870	0.4875	0.4878	0.4903	0.4910	0.5010
α_{13}	0.2475	0.3001	0.3892	0.4104	0.4332	0.4379	0.4399	0.4460	0.4500	0.4598
α_{23}	0.0458	0.0991	0.3620	0.3652	0.3511	0.3132	0.3064	0.2902	0.2901	0.3002
β_1	0.8419	0.8408	0.8637	0.8950	0.9203	0.9429	0.9468	0.9642	0.9734	0.9809
β_2	0.8627	0.8700	0.8905	0.9191	0.9364	0.9585	0.9624	0.9749	0.9819	0.9862
β_3	0.8749	0.8834	0.9120	0.9323	0.9490	0.9680	0.9714	0.9796	0.9844	0.9865

Tabla 5.2: Parámetros variacionales óptimos de la función de prueba (4.18) correspondientes a la molécula H_3 en el estado base $^4(-3)^+$, para diferentes valores del campo magnético B .

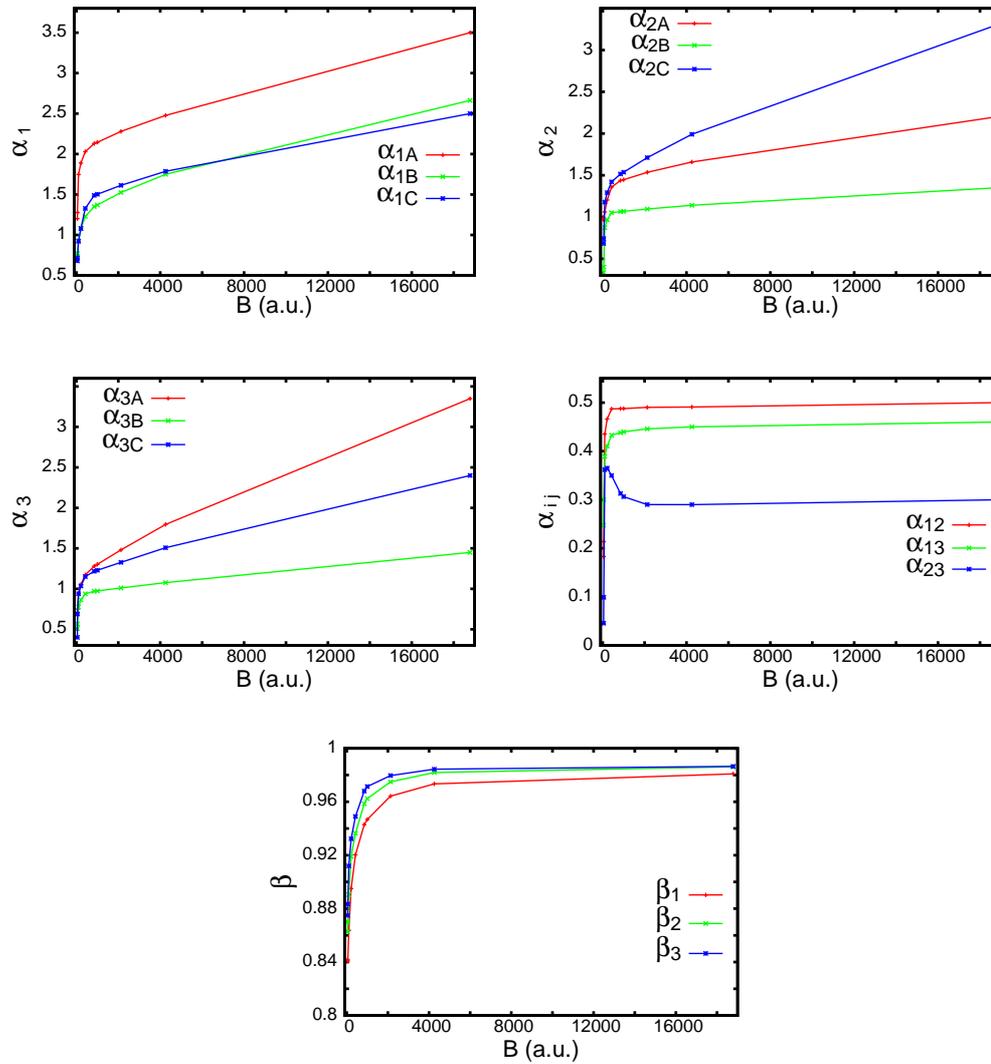


Figura 5.2: Parámetros variacionales óptimos de la función de prueba (4.18) correspondientes a la molécula H_3 en el estado base $4(-3)^+$ en la configuración de equilibrio $R_{eq} = R_- = R_+$, como función del campo magnético. Estas gráficas corresponden a los parámetros variacionales mostrados en la Tabla 5.2

5.1.2. Estabilidad de la Molécula H_3 Lineal

Para estudiar la estabilidad de la molécula H_3 lineal se consideran los siguientes canales¹ de decaimiento:

- i) $H_3 \rightarrow H_2 + H$ a la molécula de Hidrógeno H_2 y un átomo de Hidrógeno separado infinitamente,
- ii) $H_3 \rightarrow 3H$ a tres átomos de Hidrógeno por separado y
- iii) $H_3 \rightarrow H_3^+ + e$ al ión molecular H_3^+ y un electrón separado infinitamente.

Todos los componentes finales del sistema disociado se consideran en el estado de menor energía. Es importante mencionar que los decaimientos de H_3 lineal desde el estado base $^4(-3)^+$ a los sistemas disociados en sus respectivos estados base no conservan la proyección de momento angular total. Sin embargo los decaimientos son posibles por medio de la absorción de fotones.

En particular, el estado base del átomo de Hidrógeno H en campos magnéticos intensos es $1s_0$ (ver [49] y referencias) mientras que para la molécula de Hidrógeno H_2 y el ión H_3^+ lineal en campos magnéticos intensos paralelos al eje molecular, el estado base es $^3\Pi_u$ (ver [21] y [24]). Finalmente la energía total de un electrón en el campo magnético es cero (ver (1.5) más el término de Zeeman de espín).

En la Tabla 5.3 se presenta la energía del estado base de la molécula H_3 lineal en comparación con la energía de los sistemas disociados, para diferentes valores del campo magnético. De los resultados de esta Tabla se puede notar inmediatamente que la energía de la molécula H_3 lineal es menor que la energía de tres átomos de Hidrógeno $3H$ y menor que la energía total del ión molecular H_3^+ y un electrón, en todo el rango de campos magnéticos considerados. Esto quiere decir que la molécula H_3 lineal es estable ante estos canales de decaimiento. La mayor energía de los sistemas disociados es la del sistema $H_3^+ + e$ por lo que sería el canal de decaimiento menos probable. En cambio la energía total de una molécula de Hidrógeno y un átomo de Hidrógeno (H_2+H) es menor que la energía de H_3 lineal para campos magnéticos $B \leq 50$ a.u. y mayor para campos magnéticos $B \geq 100$ a.u. Esto es una indicación de que la molécula H_3 lineal se vuelve estable en algún valor del campo magnético entre 50 a.u. y 100 a.u.

¹Las moléculas neutrales decaen principalmente a productos neutrales (ver por ejemplo [10]). Al disociarse un sistema neutral en sistemas cargados la energía aumenta por la atracción Coulombiana i.e. la energía de disociación es mayor.

$B(10^9 \text{ G})$	E_{H_3}	E_{H_2}	E_{H}	$E_{\text{H}_3^+}$	$E_{\text{H}_2+\text{H}}$	$E_{3\text{H}}$	$E_{\text{H}_3^++e}$
117.5	-9.18	-6.336	-3.018		-9.354	-9.054	
235.0	-12.09	-8.173	-3.790	-9.458	-11.963	-11.370	-9.458
500.0	-16.15	-10.686	-4.820*		-15.506	-14.460	
1000.0	-20.90	-13.556	-5.962*		-19.518	-17.886	
2000.0	-26.83	-17.055	-7.315*		-24.370	-21.945	
2350.0	-28.39	-17.969	-7.662	-22.269	-25.631	-22.986	-22.269

Tabla 5.3: Energía del estado base $4(-3)^+$ de la molécula H₃ lineal en comparación con la energía de los sistemas disociados H₂ + H, 3H y H₃⁺ + e. Las energías del estado base 1s₀ de H fueron tomadas de [49] y sus interpolaciones con splines cúbicos marcadas con asterisco (*). Las energías del estado $^3\Pi_u$ del ión molecular H₃⁺ fueron tomadas de [24]. Finalmente las energías del estado $^3\Pi_u$ de la molécula H₂ fueron obtenidas como resultados de este trabajo (ver Apéndice B.3). Todas las energías se presentan en a.u.

Las correspondientes energías de disociación se definen:

$$\begin{aligned} E_{dis}^{\text{H}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}} &= E_{\text{H}_2 + \text{H}} - E_{\text{H}_3}, \\ E_{dis}^{\text{H}_3 \rightarrow 3\text{H}} &= E_{3\text{H}} - E_{\text{H}_3}, \\ E_{dis}^{\text{H}_3 \rightarrow \text{H}_3^+ + e} &= E_{\text{H}_3^+ + e} - E_{\text{H}_3}. \end{aligned}$$

En la Figura 5.3 se grafican las energías de disociación de H₃ lineal, de los dos principales canales de decaimiento, como función del campo magnético. Ambas energías de disociación son funciones suaves, monótonamente crecientes y se ajustan a la función arbitraria

$$f(B) = a(B - b)^c + d, \quad (5.1)$$

con a, b, c, d parámetros reales. El conjunto de parámetros de la función (5.1) que ajustan a la energía de disociación se presentan en la Tabla 5.11.

Canal de decaimiento	a	b	c	d
H ₃ → 3H	0.3455	-38.2644	9/20	-2.4594
H ₃ → H ₂ + H	0.1301	-44.6152	1/2	-1.4388

Tabla 5.4: Parámetros de la función (5.1) que ajustan a la energía de disociación de los dos principales canales de decaimiento de H₃.

Campos Magnéticos Críticos

Los campos magnéticos críticos, donde las energías de disociación se desvanecen, se pueden estimar por diferentes métodos. En el caso del decaimiento

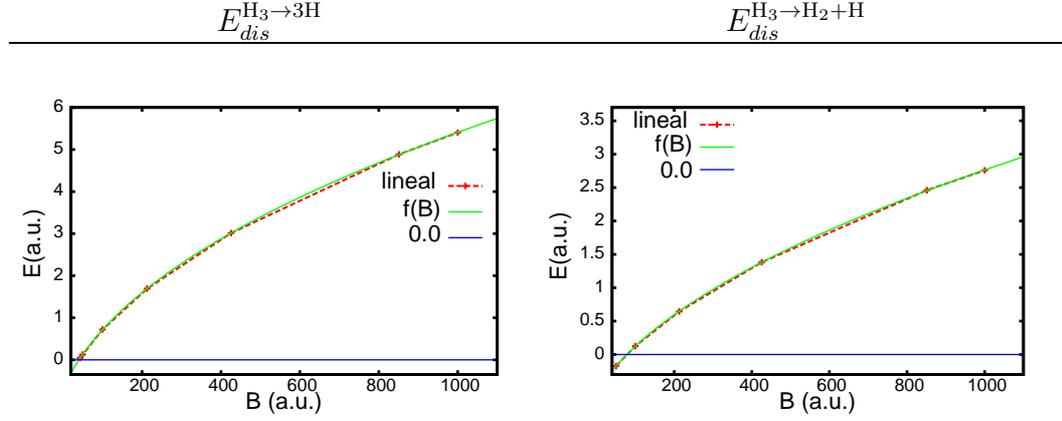


Figura 5.3: Energía de disociación de los canales de decaimiento $H_3 \rightarrow 3H$ y $H_3 \rightarrow H_2 + H$, como función del campo magnético B . Las líneas rojas representan la interpolación lineal entre los resultados variacionales y las curvas en color verde representan el ajuste (5.1). En ambos casos se observa un campo magnético crítico donde la energía de disociación se anula. El cero es marcado con la línea color azul. El campo magnético crítico se encuentra en el cruce entre las interpolaciones (roja o verde) con la línea azul.

$H_3 \rightarrow 3H$ el campo crítico se puede estimar extrapolando la función (5.1). En el caso del canal $H_3 \rightarrow H_2 + H$ se puede estimar el campo magnético crítico usando una interpolación lineal, una interpolación con splines cúbicos o interpolando la función (5.1). En la Tabla 5.5 se presentan los campos magnéticos críticos estimados por las diferentes interpolaciones.

Canal de decaimiento	método	B_c (a.u.)
$H_3 \rightarrow 3H$	Eq.(5.1)	40
$H_3 \rightarrow H_2 + H$	interpolación lineal	79
	splines cúbicos	79
	Eq.(5.1)	78

Tabla 5.5: Campos magnéticos críticos B_c de la molécula H_3 lineal donde la energía de disociación se desvanece $E_{dis} = 0$ en los canales $H_3 \rightarrow 3H$ y $H_3 \rightarrow H_2 + H$, estimados por diferentes interpolaciones.

Los resultados de la Tabla 5.5 indican que el decaimiento $H_3 \rightarrow 3H$ queda prohibido a partir de campos magnéticos mayores que $B_c \sim 40$ a.u. Sin embargo el resultado principal que se desprende de los resultados variacionales,

es que la molécula H₃ lineal se vuelve estable en campos magnéticos mayores que el campo magnético crítico $B_c \sim 79 \text{ a.u.} \sim 1.9 \times 10^{11} \text{ G}$.

5.1.3. Niveles Vibracionales Longitudinales

Una vez que se ha demostrado que la molécula H₃ lineal existe de manera estable en campos magnéticos más intensos que el valor crítico, interesa saber si es estable ante vibraciones. Para ello se estimaron los niveles vibracionales más bajos de la molécula H₃ lineal en el estado base $^4(-3)^+$ en los campos magnéticos donde H₃ es estable $B > B_c$. La aproximación cuadrática para estimar las energías de vibración longitudinales de una molécula triatómica se discutió en la subsección 1.5.3. Se calcularon energías variacionales de H₃ lineal alrededor del equilibrio variando ligeramente las distancias internucleares R_+ y R_- para ajustar los resultados al potencial de oscilador armónico (1.14).

En la Tabla 5.6 se presentan las energías vibracionales más bajas, así como las frecuencias y las constantes de oscilación de los modos simétrico (s) y antisimétrico (a) para diferentes valores del campo magnético.

En general, se puede observar que las energías vibracionales del modo antisimétrico son mayores que las del modo simétrico. Para campos magnéticos $B \geq 5 \times 10^{11} \text{ G}$ la suma de las energías vibracionales más bajas es menor que la energía de disociación, y por lo tanto la superficie de potencial contiene al menos un estado vibracional. Esto confirma en una primera aproximación, que la molécula H₃ es estable en configuración lineal aún tomando en cuenta efectos de masa finita de los protones.

$B (10^9 \text{ G})$	$k_s (\text{a.u.})$	$\omega_s (\text{a.u.})$	$E_{vib}^{(s)} (\text{a.u.})$	$k_a (\text{a.u.})$	$\omega_a (\text{a.u.})$	$E_{vib}^{(a)} (\text{a.u.})$
235.0	38.83	0.145	0.073	55.04	0.300	0.150
500.0	79.87	0.209	0.104	105.52	0.415	0.208
1000.0	174.20	0.308	0.154	195.25	0.565	0.282
2000.0	350.00	0.437	0.218	377.58	0.785	0.392
2350.0	413.67	0.475	0.237	442.32	0.850	0.425
5000.0	833.45	0.674	0.337	883.60	1.202	0.601
10000.0	1600.42	0.934	0.467	1620.25	1.627	0.814

Tabla 5.6: Energías vibracionales más bajas E_{vib} (en a.u.), frecuencias de vibración ω y constantes de vibración k de la molécula H₃ lineal en el estado base $^4(-3)^+$ en campos magnéticos B . El subíndice (s) representa el modo de vibración simétrico y el subíndice (a) corresponde al modo antisimétrico.

De manera ilustrativa, en la Figura 5.4 se presenta la curva de potencial de H₃ lineal en presencia de un campo magnético $B = 1000 \text{ a.u.}$ paralelo al

eje molecular, en el caso simétrico con distancias internucleares iguales entre núcleos vecinos $R_- = R_+$. La curva de potencial se construyó utilizando splines cúbicos considerando dos ingredientes: i) los resultados numéricos de la energía variacional calculada en puntos alrededor de la posición equilibrio y ii) el comportamiento analítico de la energía a grandes y pequeñas distancias internucleares. A pequeñas distancias internucleares, las singularidades clásicas de Coulomb deben ser dominantes en la energía de H_3 lineal, seguidas por la energía de Litio

$$E_{R \rightarrow 0}(B) \approx \frac{1}{R_-} + \frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_- + R_+} + E_{Li}(B),$$

mientras que a grandes distancias internucleares H_3 lineal se debe comportar como tres átomos de Hidrógeno en diferentes estados (el número cuántico magnético $M = -3$ debe conservarse)

$$E_{R \rightarrow \infty}(B) \approx E_{H_{1s_0}}(B) + E_{H_{2p_{-1}}}(B) + E_{H_{3d_{-2}}}(B).$$

Se puede observar en la Figura 5.4 que el pozo de potencial soporta con un amplio margen el primer nivel vibracional del modo simétrico.

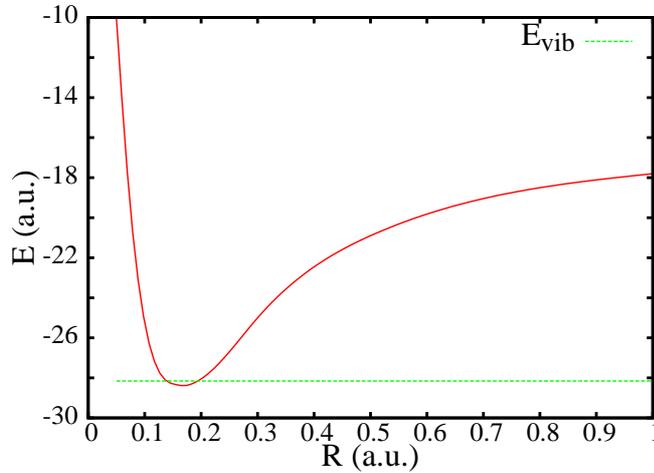


Figura 5.4: Curva de Potencial de la molécula H_3 lineal en un campo magnético $B = 1000$ a.u. paralelo al eje molecular, en el caso simétrico $R = R_- = R_+$. La línea horizontal representa la energía vibracional más baja del modo simétrico E_{vib} .

5.1.4. Estados Excitados: $^4(-4)^+$ y $^4(-5)^+$

Se llevaron a cabo cálculos variacionales de la molécula H₃ lineal, en los estados excitados $^4(-4)^+$ y $^4(-5)^+$, interactuando con un campo magnético paralelo al eje molecular. Para los cálculos variacionales se utilizó la función de prueba (4.18). La configuración de números cuánticos magnéticos individuales se eligió $m_1 = 0$, $m_2 = -1$ y $m_3 = -3$ para el estado $^4(-4)^+$ mientras que para el estado $^4(-5)^+$ la configuración se escogió $m_1 = 0$, $m_2 = -1$ y $m_3 = -4$. Se probó que otras configuraciones no llevan a una menor energía. El interés en estos estados excitados es corroborar cuantitativamente la hipótesis de que en campos magnéticos intensos el estado base es $^4(-3)^+$, de acuerdo con el llenado electrónico en niveles de Landau de átomos y moléculas descrito en la subsección 1.5.2. Los resultados variacionales presentados en esta sección de H₃ lineal en los estados $^4(-4)^+$ y $^4(-5)^+$ son los primeros cálculos en la literatura.

En la Tabla 5.14 se presentan los resultados variacionales de los estados $^4(-4)^+$ y $^4(-5)^+$ junto con los resultados del estado base $^4(-3)^+$. Para todos los estados, la energía total y la distancia de equilibrio entre núcleos vecinos son decrecientes como función del campo magnético. El estado de menor energía para todos los campos magnéticos considerados es $^4(-3)^+$, de acuerdo con la hipótesis del llenado electrónico del principio de Pauli. El primer estado de menor energía por arriba del estado base es el estado $^4(-4)^+$. La diferencia de energía entre los estados $^4(-4)^+$ y $^4(-3)^+$ crece como función del campo magnético desde $\Delta E \sim 0.48$ a.u. para $B = 10^{11}$ G hasta $\Delta E \sim 1.47$ a.u. para $B = 1000$ a.u. El segundo estado excitado es $^4(-5)^+$ y se encuentra más arriba con una diferencia de energía con el estado base $^4(-3)^+$ de $\Delta E \sim 1.5$ a.u. para $B = 10^{12}$ G hasta $\Delta E \sim 2.1$ a.u. para $B = 1000$ a.u. El estado $^4(-3)^+$ es también el más compacto ya que la distancia de equilibrio entre núcleos vecinos es menor para todos los campos magnéticos considerados. Existe una relación entre el orden de los estados y la distancia internuclear de equilibrio entre núcleos vecinos, ya que la distancia de equilibrio es mayor según el orden de excitación del estado.

También se llevaron a cabo cálculos preliminares de H₃ en los estados $^4(-1)^+$ y $^4(-2)^+$. Sin embargo, en estos estados la función de prueba se extiende a infinito en la dirección paralela al campo magnético i.e. no es normalizable. Además la energía variacional que se obtiene en estos casos coincide con la energía del sistema disociado H₃⁺ + e. Por lo tanto se puede concluir que estos estados de H₃ lineal no existen.

En la Figura 5.5 se grafica la energía de disociación de H₃ lineal, correspondiente al principal canal de decaimiento H₃ → H₂ + H, en los estados de menor energía $^4(-3)^+$, $^4(-4)^+$ y $^4(-5)^+$. La energía de disociación de los tres

estados es crecientes y presenta una transición de negativa a positiva. Por medio de una interpolación lineal se pueden estimar los campos magnéticos críticos donde cada estado aparece como estable. El campo magnético crítico donde aparece como estable el estado base ${}^4(-3)^+$ es $B_c(0) \sim 79$ a.u. El primer estado excitado ${}^4(-4)^+$ se vuelve estable en el campo magnético crítico $B_c(1) \sim 287$ a.u. y finalmente el segundo estado ${}^4(-5)^+$ excitado aparece como estable en el campo magnético crítico $B_c(1) \sim 510$ a.u.

$B (10^9 \text{ G})$	${}^4(-3)^+$		${}^4(-4)^+$		${}^4(-5)^+$	
	E (a.u.)	R_{eq}	E (a.u.)	R_{eq}	E (a.u.)	R_{eq}
100.0	-8.62	0.48	-8.14	0.50		
500.0	-16.15	0.28	-15.31	0.30		
1000.0	-20.90	0.22	-19.88	0.23	-19.37	0.24
2350.0	-28.39	0.17	-26.91	0.18	-26.29	0.19

Tabla 5.7: Energía total E y distancia internuclear de equilibrio $R_+ = R_- = R_{eq}$ de la molécula H_3 lineal interactuando con un campo magnético B , paralelo al eje molecular. Los estados considerados son los de menor energía en campos magnéticos intensos ${}^4(-3)^+$, ${}^4(-4)^+$ y ${}^4(-5)^+$.

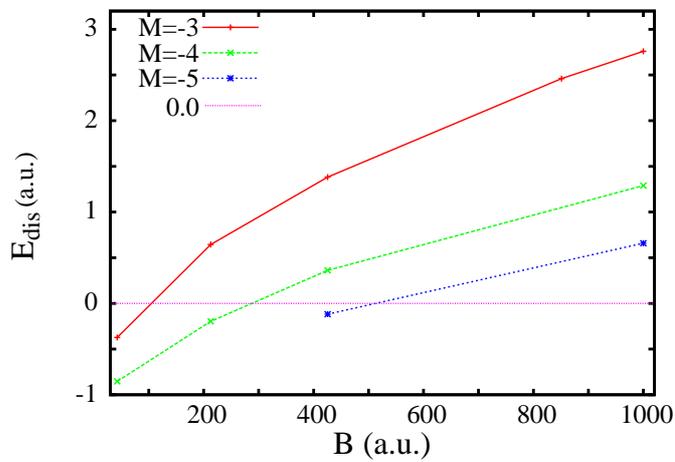


Figura 5.5: Energía de disociación de la molécula H_3 lineal, en los estados más bajos $^4(-3)^+$, $^4(-4)^+$ y $^4(-5)^+$, como función del campo magnético. El espín total de los tres estados es $S = 3/2$. Los campos magnéticos críticos donde aparece cada estado son: i) $B_c(0) \sim 79$ a.u. donde aparece estable el estado base $^4(-3)^+$, $B_c(1) \sim 287$ a.u. donde aparece estable el primer estado excitado $^4(-4)^+$ y $B_c(2) \sim 510$ a.u. donde aparece como estable el segundo estado excitado $^4(-5)^+$.

5.2. El Ión Molecular H_2^- en Campos Magnéticos Intensos

5.2.1. Resultados Variacionales

Se llevaron a cabo por primera vez, cálculos variacionales del ión molecular H_2^- interactuando con un campo magnético paralelo al eje molecular, en un rango desde $B \geq 10^{11}$ G hasta el límite de Schwinger $B \leq 4.414 \times 10^{13}$ G, en el estado presumible de menor energía $^4(-3)^+$. Para el cálculo de la energía variacional se utilizó la función de prueba (4.18). La configuración de números cuánticos magnéticos individuales que se utilizó fue $m_1 = 0$, $m_2 = -1$ y $m_3 = -2$, y se probó que otra configuración no lleva a una energía menor. La energía total y la distancia internuclear de equilibrio se presentan en la Tabla 5.8 como función de la magnitud del campo magnético y sus correspondientes gráficas en la Figura 5.6. Los cálculos variacionales indican la presencia de un mínimo bien pronunciado en la curva de energía como función de la distancia internuclear. Se obtuvieron energías variacionales y distancias internucleares de equilibrio con tres dígitos decimales estables para todos los valores del campo. Del ión molecular H_2^- en campos magnéticos no existen resultados previos en la literatura para comparación.

Al igual que para H_3 la energía total de H_2^- decrece como función del campo magnético. La distancia internuclear de equilibrio de H_2^- también decrece suave y monótonamente como función del campo magnético, es decir, el sistema se vuelve más ligado y más compacto a medida que el campo magnético incrementa. Aunque el sistema se vuelve relativamente compacto, su tamaño puede estimarse por la distancia internuclear. En general el sistema es menos compacto que H_3 , por ejemplo, para $B = 5 \times 10^{12}$ G la distancia internuclear $R_{eq} \sim 0.3$ a.u. es mayor que la distancia internuclear de H_3 $R_{eq} \sim 0.28$ a.u.

$B (10^9 G)$	$E_T(\text{a.u.})$	$R_{eq}(\text{a.u.})$
235.0	-8.015	0.352
282.0	-8.766	0.338
352.5	-9.771	0.323
500.0	-11.175	0.300
1000.0	-14.294	0.247
2000.0	-17.971	0.197
2350.0	-18.922	0.188
5000.0	-23.850	0.151
10000.0	-29.260	0.128
44140.0	-42.861	0.084

Tabla 5.8: Energía total y distancia internuclear de equilibrio del ión molecular H_2^- en presencia de un campo magnético B orientado en dirección paralela al eje molecular.

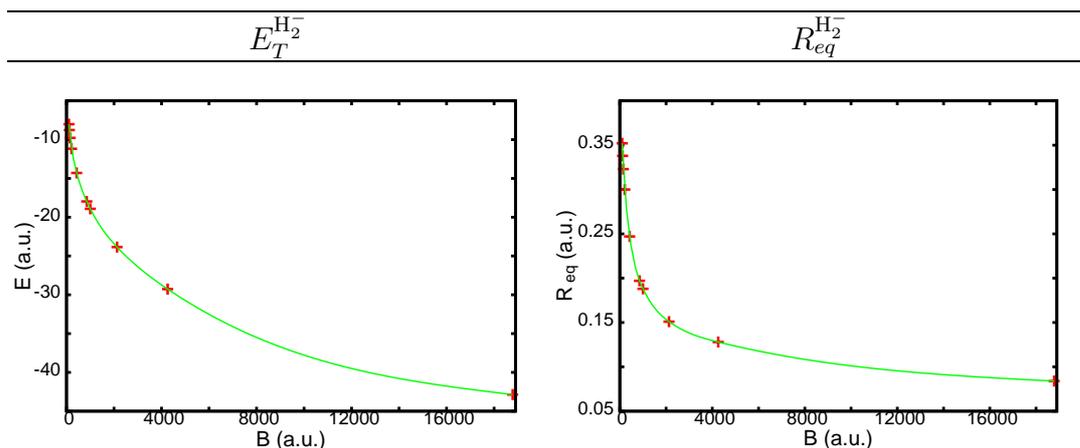


Figura 5.6: Energía total E_T y distancia internuclear de equilibrio R_{eq} del estado base $^4(-3)^+$ del ión molecular H_2^- como función del campo magnético. Estas gráficas corresponden a los resultados variacionales de la Tabla 5.8.

Para el proceso de minimización se siguió la estrategia descrita en la sección 4.6.2. Los parámetros variacionales óptimos de la función de prueba (4.18) correspondientes al ión molecular H_2^- , en el estado base $^4(-3)^+$, se presentan en la Tabla 5.9. Las gráficas correspondientes se encuentran en la Figura 5.7. Todos los parámetros variacionales son suaves como función del campo magnético y presentan un comportamiento creciente que parece converger a cierto valor en campos magnéticos muy intensos.

par \ B (10^9 G)	235.0	282.0	352.5	500.0	1000.0	2000.0	2350.0	5000.0	10000.0	44140.0
α_{1A}	0.6374	0.6874	0.7274	0.8019	0.9981	1.2342	1.2876	1.6301	2.2046	5.122
α_{1C}	2.4880	2.4932	2.5010	2.5135	2.5305	2.5416	2.5440	2.5582	2.5752	2.658
α_{2A}	0.9843	0.9915	0.9993	1.0129	1.0257	1.0387	1.0410	1.0549	1.0749	1.165
α_{2C}	1.6791	1.6841	1.6911	1.7012	1.7250	1.7591	1.7701	1.8398	1.9601	2.682
α_{3A}	1.2107	1.2225	1.2347	1.2537	1.2805	1.2964	1.2997	1.3203	1.3488	1.514
α_{3C}	0.8673	0.8553	0.8413	0.8269	0.7971	0.7733	0.7683	0.7511	0.7412	0.697
α_{12}	0.3701	0.3764	0.3851	0.4049	0.4334	0.4424	0.4438	0.4493	0.4529	0.461
α_{13}	0.2652	0.2702	0.2742	0.2801	0.2928	0.3032	0.3045	0.3105	0.3170	0.343
α_{23}	0.2494	0.2574	0.2694	0.2797	0.2999	0.3145	0.3175	0.3249	0.3329	0.364
β_1	0.7716	0.8126	0.8516	0.8929	0.9385	0.9540	0.9567	0.9695	0.9805	0.996
β_2	0.8478	0.8738	0.9038	0.9264	0.9622	0.9727	0.9762	0.9861	0.9882	0.994
β_3	0.8818	0.9088	0.9268	0.9480	0.9745	0.9843	0.9864	0.9926	0.9940	0.997

Tabla 5.9: Parámetros variacionales óptimos de la función de prueba (4.18) correspondientes al ión molecular H_2^- en el estado base $4(-3)^+$, para diferentes valores del campo magnético B .

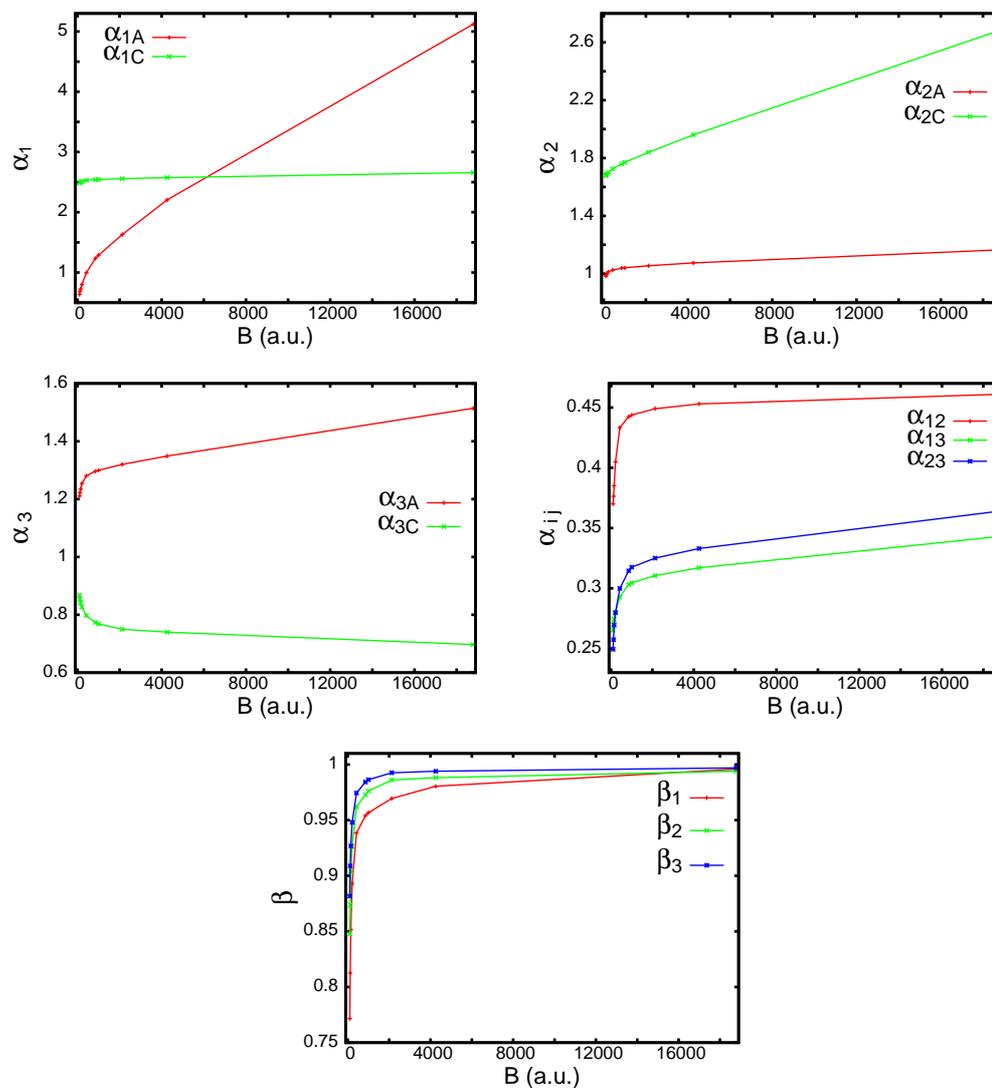


Figura 5.7: Parámetros variacionales óptimos de la función de prueba (4.18) correspondientes al ión molecular H_2^- en el estado base $4(-3)^+$, como función del campo magnético. Estas gráficas corresponden a los resultados variacionales de la Tabla 5.9.

5.2.2. Estabilidad del Ión Molecular H_2^-

Para estudiar la estabilidad del ión molecular H_2^- se consideran los siguientes canales de decaimiento:

- i) $H_2^- \rightarrow H + H + e$ a dos átomos de Hidrógeno y un electrón por separado,
- ii) $H_2^- \rightarrow H^- + H$ a un ión negativo de Hidrógeno y un átomo de Hidrógeno separado infinitamente y
- iii) $H_2^- \rightarrow H_2 + e$ a la molécula de Hidrógeno H_2 y un electrón infinitamente separados.

En el análisis se consideran los estados más bajos de los productos del decaimiento. El estado base de los productos finales del decaimiento son los descritos en la sección 5.1.2. Los decaimientos de H_2^- desde el estado base $^4(-3)^+$, aunque no conservan la proyección de momento angular total, son posibles mediante la absorción de fotones.

En la Tabla 5.10 se presenta la energía del estado base del ión molecular H_2^- en comparación con la energía de los sistemas disociados $H + H + e$, $H^- + H$ y $H_2 + e$ para diferentes magnitudes del campo magnético.

De los resultados de la Tabla 5.10 se puede notar que la energía de H_2^- en el estado base es menor que la energía de $H + H + e$ y $H^- + H$ en todo el rango de campos magnéticos estudiados. En cambio la energía de $H_2 + e$ en el estado base es menor que la energía de H_2^- en el estado base para campos magnéticos $B \leq 100$ a.u. y mayor para campos magnéticos $B \geq 120$ a.u. Esto es una indicación de que el ión molecular H_2^- se vuelve estable ante decaimientos en algún valor del campo magnético entre 100 a.u. y 120 a.u.

$B (10^9 \text{ G})$	$E_{H_2^-}$	E_{H_2}	E_H	E_{H^-}	E_{H_2+e}	E_{H^-+H}	E_{H+H+e}
235.0	-8.045	-8.173	-3.790	-4.176	-8.173	-7.966	-7.580
282.0	-8.766	-8.728	-4.019*	-4.435*	-8.728	-8.454	-8.038
352.5	-9.771	-9.451	-4.317	-4.770*	-9.451	-9.087	-8.634
500.0	-11.175	-10.686	-4.820*	-5.307*	-10.686	-10.127	-9.640
1000.0	-14.294	-13.556	-5.962*	-6.558*	-13.556	-12.520	-11.924
2000.0	-17.971	-17.055	-7.315*	-8.082*	-17.055	-15.397	-14.630
2350.0	-18.922	-17.969	-7.662	-8.476	-17.969	-16.138	-15.324

Tabla 5.10: Energía del estado base $^4(-3)^+$ del ión molecular H_2^- en comparación con la energía del estado base los sistemas disociados $H_2 + e$, $H^- + H$ y $2H + e$. Las energías del estado base $1s_0$ de H fueron tomadas de la ref. [49] y en algunos casos interpolados con splines cúbicos marcados con *. Las energías del estado base $^3(-1)$ de H^- fueron tomadas de [26] y sus interpolaciones con splines cúbicos marcadas con *. Finalmente las energías del estado base $^3\Pi_u$ de H_2 fueron obtenidas como parte de este trabajo (ver Apéndice B.3).

Para un análisis más detallado se definen las energías de disociación

$$\begin{aligned} E_{dis}^{\text{H}_2^- \rightarrow \text{H} + \text{H} + e} &= E_{\text{H} + \text{H} + e} - E_{\text{H}_2^-}, \\ E_{dis}^{\text{H}_2^- \rightarrow \text{H}^- + \text{H}} &= E_{\text{H}^- + \text{H}} - E_{\text{H}_2^-}, \\ E_{dis}^{\text{H}_2^- \rightarrow \text{H}_2 + e} &= E_{\text{H}_2 + e} - E_{\text{H}_2^-}. \end{aligned}$$

Las energías de disociación de H_2^- se encuentran graficadas en la Figura 5.8 como función del campo magnético. Todas las energías de disociación son funciones suaves y crecientes del campo magnético y se ajustan bien a la función arbitraria

$$f(B) = a(B - b)^c + d, \quad (5.2)$$

con a, b, c, d parámetros reales. El conjunto de parámetros de la función (5.2) que ajustan a la energía de disociación se presenta en la Tabla 5.11.

Canal de decaimiento	a	b	c	d
$\text{H}_2^- \rightarrow \text{H} + \text{H} + e$	0.4405	83.6848	1/3	-0.690843
$\text{H}_2^- \rightarrow \text{H}^- + \text{H}$	0.8221	77.0055	1/4	-1.7587
$\text{H}_2^- \rightarrow \text{H}_2 + e$	-6.4720	63.4368	-2/5	1.3655

Tabla 5.11: Parámetros de la función (5.1) que ajustan a la energía de disociación de los canales de decaimiento del ión molecular H_2^- .

Campos Magnéticos Críticos

En la Tabla 5.12 se presentan los campos magnéticos críticos estimados por las diferentes interpolaciones.

Los resultados de la Tabla 5.12 indican que el canal de decaimiento $\text{H}_2^- \rightarrow \text{H} + \text{H} + e$ queda prohibido para campos magnéticos mayores que $B \simeq 88$ a.u. mientras que el canal $\text{H}_2^- \rightarrow \text{H}^- + \text{H}$ se prohbe a partir de campos magnéticos mayores que 98 a.u. Sin embargo la observación principal que se desprende de los resultados variacionales es que el ión molecular H_2^- se vuelve estable a partir de campos magnéticos mayores que $B_c \sim 116$ a.u.

Canal de decaimiento	método	B_c (a.u.)
$\text{H}_2^- \rightarrow \text{H} + \text{H} + e$	Eq. (5.2)	88
$\text{H}_2^- \rightarrow \text{H}^- + \text{H}$	Eq. (5.2)	98
$\text{H}_2^- \rightarrow \text{H}_2 + e$	interpolación lineal	116
	splines cúbicos	116
	Eq. (5.2)	112

Tabla 5.12: Campos magnéticos críticos B_c del ión molecular H_2^- donde la energía de disociación se desvanece $E_{dis} = 0$ en los canales $\text{H}_2^- \rightarrow \text{H} + \text{H} + e$, $\text{H}_2^- \rightarrow \text{H}^- + \text{H}$ y $\text{H}_2^- \rightarrow \text{H}_2 + e$, estimados por diferentes interpolaciones.

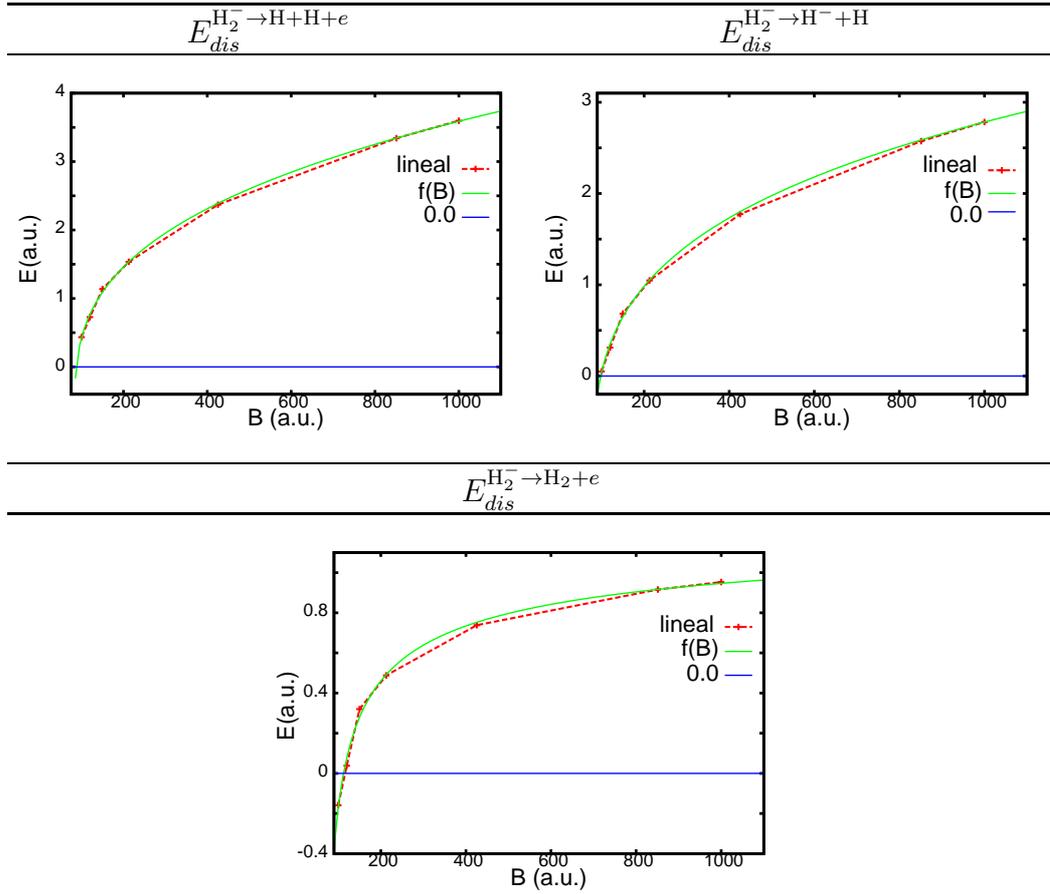


Figura 5.8: Energías de disociación de los canales de decaimiento $H_2^- \rightarrow H+H+e$, $H_2^- \rightarrow H^-+H$ y $H_2^- \rightarrow H_2+e$, como función del campo magnético B . Las líneas en color rojo representan la interpolación lineal, la curva en color verde representa el ajuste (5.1). El cero es marcado con la línea azul. El campo magnético crítico se encuentra en el cruce entre las interpolaciones (roja o verde) con la línea azul.

5.2.3. Niveles Vibracionales Longitudinales

Para verificar si el ión molecular H_2^- es estable ante vibraciones se estimaron los niveles vibracionales más bajos del estado $^4(-3)^+$ en los campos magnéticos donde H_2^- es estable. La aproximación cuadrática para estimar los niveles de vibración de una molécula diatómica es descrita en la subsección 1.5.3. En la Tabla 5.13 se presentan las energías vibracionales más bajas de H_2^- para diferentes magnitudes del campo magnético, así como las frecuencias y las constantes de oscilación.

Comparando la energía de vibración más baja con las energías de disociación de H_2^- , se puede concluir que el pozo de potencial es lo suficientemente profundo para soportar vibraciones en campos magnéticos mayores que $B \geq 5 \times 10^{11}$ G. Por lo tanto se puede afirmar que H_2^- es estable aún tomando en cuenta efectos de masa finita de los protones.

En comparación con los niveles vibracionales de H_3 , las energías de vibración más bajas de H_2^- son mayores que las energías vibracionales más bajas de H_3 en el modo simétrico pero menores que las del modo antisimétrico.

B (10^9 G)	k (a.u.)	ω (a.u.)	E_{vib} (a.u.)	E_{dis} (a.u.)
500.0	94.225	0.226	0.113	0.49
1000.0	189.517	0.322	0.161	0.74
2000.0	417.743	0.478	0.239	0.92
2350.0	499.434	0.522	0.261	0.95
5000.0	1013.666	0.744	0.372	
10000.0	11986.496	1.040	0.520	

Tabla 5.13: Energías vibracionales más bajas E_{vib} (en a.u.), frecuencias de vibración ω y constantes de vibración k , del ión molecular H_2^- en el estado base $^4(-3)^+$, en un campo magnético B orientado en dirección del eje molecular. La última columna contiene la energía de disociación correspondiente al principal canal de decaimiento $\text{H}_2^- \rightarrow \text{H}_2 + e$.

De manera esquemática, en la Figura 5.9 se presenta la curva de potencial de H_2^- en presencia de un campo magnético $B = 1000$ a.u. paralelo al eje molecular. La curva se construyó utilizando splines cúbicos considerando dos ingredientes: i) los resultados numéricos de la energía variacional calculada en puntos alrededor de la posición equilibrio y ii) el comportamiento analítico de la energía a grandes y pequeñas distancias internucleares. A pequeñas distancias internucleares, la singularidad clásica de Coulomb debe ser dominante en la energía de H_2^- , seguida por la energía del ión He^-

$$E_{R \rightarrow 0}(B) \approx \frac{1}{R} + E_{\text{He}^-}(B),$$

mientras que a grandes distancias internucleares H_2^- se debe comportar como un ión de Hidrógeno H^- y un átomo de Hidrógeno en un estado excitado (el número cuántico magnético $M = -3$ debe conservarse)

$$E_{R \rightarrow \infty}(B) \approx E_{H_{3\Pi_u}^-}(B) + E_{H_{3d_{-2}}}(B).$$

Se puede observar en la Figura 5.9 que el pozo de potencial soporta con un amplio margen el primer nivel vibracional del modo simétrico.

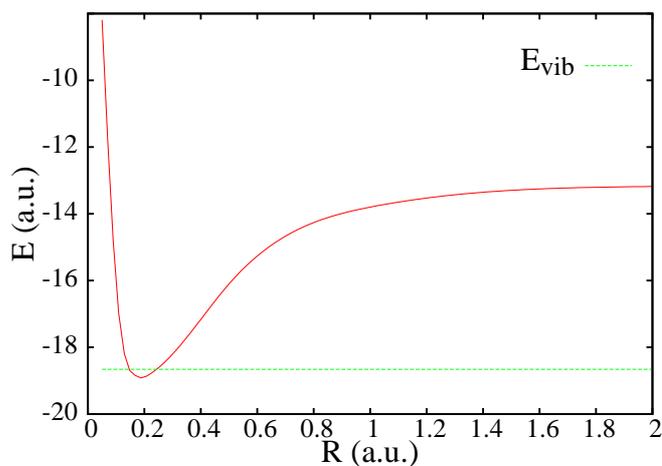


Figura 5.9: Curva de potencial del ión molecular H_2^- en un campo magnético $B = 1000$ a.u. paralelo al eje molecular. La línea vertical representa la energía vibracional más baja E_{vib} .

5.2.4. Estados Excitados: ${}^4(-4)^+$ y ${}^4(-5)^+$

Una vez que se ha encontrado un campo magnético crítico a partir del cual el ión molecular H_2^- se vuelve estable, en el estado de presumible menor energía ${}^4(-3)^+$, interesa estudiar los estados excitados ${}^4(-4)^+$ y ${}^4(-5)^+$. Se utilizó la función de prueba (4.18) para calcular la energía variacional. La configuración de números cuánticos magnéticos individuales es la siguiente: $m_1 = 0$, $m_2 = -1$ y $m_3 = -3$ para el estado ${}^4(-4)^+$ y $m_1 = 0$, $m_2 = -1$ y $m_3 = -4$ para el estado ${}^4(-5)^+$.

El interés en estos estados es corroborar cuantitativamente la hipótesis de que el estado base de H_2^- en campos magnéticos intensos es ${}^4(-3)^+$, siguiendo el llenado electrónico en diferentes orbitales de Landau para evitar fuerzas de Pauli (ver 1.5.2). Además interesa saber si alguno de estos estados también se vuelve estable, como en el caso de la molécula H_3 lineal.

En la Tabla 5.14 se presentan los resultados variacionales de los estados ${}^4(-4)^+$ y ${}^4(-5)^+$ junto con los resultados del estado base ${}^4(-3)^+$.

Para todos los estados, la energía total y la distancia de equilibrio son decrecientes como función del campo magnético. El estado de menor energía para todos los campos magnéticos considerados es ${}^4(-3)^+$, de acuerdo con la hipótesis del llenado electrónico.

El primer estado de menor energía por arriba del estado base es el estado ${}^4(-4)^+$. La diferencia de energía entre los estados ${}^4(-4)^+$ y ${}^4(-3)^+$ crece como función del campo magnético desde $\Delta E \sim 0.4$ a.u. para $B = 150$ a.u. hasta $\Delta E \sim 0.7$ a.u. para $B = 1000$ a.u. El segundo estado excitado es ${}^4(-5)^+$ que se encuentra más arriba con una diferencia de energía con el estado base ${}^4(-3)^+$ de $\Delta E \sim 0.8$ a.u. para $B = 10^{12}$ G hasta $\Delta E \sim 0.9$ a.u. para $B = 1000$ a.u. El estado ${}^4(-3)^+$ es también el más compacto ya que la distancia de equilibrio es menor para todos los campos magnéticos considerados. Además, existe una relación entre el orden de los estados y la distancia internuclear de equilibrio, ya que la distancia de equilibrio es mayor según el orden de excitación del estado.

También se llevaron a cabo cálculos preliminares de H_2^- en los estados ${}^4(-1)^+$ y ${}^4(-2)^+$. Sin embargo, al igual que para la molécula H_3 , estos estados no son ligados. Las energías variacionales en estos estados corresponden al sistema disociado $\text{H}_2 + e$.

En la figura 5.10 se grafica la energía de disociación de H_2^- correspondiente al canal de decaimiento $\text{H}_2 + e$, en los tres estados más bajos. Se puede observar que la energía de disociación en los tres estados es creciente y experimentan una transición de negativa a positiva en un cierto valor de campo magnético. Por medio de una interpolación lineal se estimaron los siguientes campos magnéticos críticos: i) $B_c(0) \sim 116$ a.u. donde el estado base ${}^4(-3)^+$

B (10^9 G)	${}^4(-3)^+$		${}^4(-4)^+$		${}^4(-5)^+$	
	E (a.u.)	R_{eq} (a.u.)	E (a.u.)	R_{eq}	E (a.u.)	R_{eq}
352.5	-9.771	0.333	-9.341	0.48		
500.0	-11.175	0.300	-10.723	0.304		
1000.0	-14.294	0.247	-13.720	0.258	-13.461	0.27
2000.0	-17.971	0.197	-17.300	0.211	-17.060	0.221
2350.0	-18.922	0.188	-18.220	0.195	-17.987	0.198

Tabla 5.14: Energía total E y distancia internuclear de equilibrio R_{eq} del ión molecular H_2^- interactuando con un campo magnético B , paralelo al eje molecular. Los estados considerados son los de menor energía en campos magnéticos intensos ${}^4(-3)^+$, ${}^4(-4)^+$ y ${}^4(-5)^+$.

se vuelve estable, ii) $B_c(1) \sim 198$ a.u. donde aparece como estable el primer estado excitado ${}^4(-4)^+$ y iii) en $B_c(2) \sim 825$ a.u. aparece como estable el segundo estado excitado ${}^4(-5)^+$. El segundo estado excitado ${}^4(-5)^+$ tiene energía de disociación pequeña ~ 0.02 a.u. en campos magnéticos $B > B_c(2)$, lo que sugiere que es el último estado en el que el ión molecular H_2^- aparecería como estable.

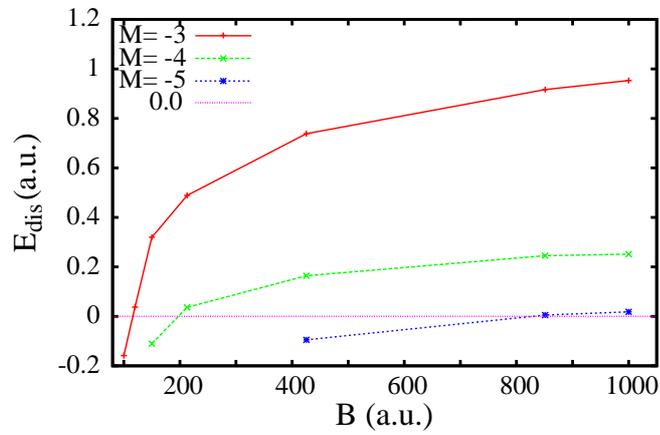


Figura 5.10: Energía de disociación del ión molecular H_2^- correspondiente al principal canal de decaimiento $\text{H}_2^- \rightarrow \text{H}_2 + e$, en los estados más bajos $^4(M)^+$, como función del campo magnético. El espín total de los tres estados es $S = 3/2$. Los campos magnéticos críticos donde cada estado se vuelve estable son: i) $B_c(0) \sim 116$ a.u. para el estado base $^4(-3)^+$, $B_c(1) \sim 198$ a.u. para el primer estado excitado $^4(-4)^+$ y $B_c(2) \sim 825$ a.u. donde aparece el segundo estado excitado $^4(-5)^+$.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

Se llevaron a cabo cálculos variacionales de la molécula H_3 lineal y el ión molecular H_2^- en un campo magnético intenso $10^{11} \leq B \leq 4.414 \times 10^{13}$ G orientado en dirección paralela al eje molecular. Ambos sistemas son técnicamente muy complicados de estudiar debido a la no separación de variables y la presencia de tres electrones. El estudio se realizó en la aproximación no-relativista con la suposición de que los núcleos son infinitamente masivos y permanecen fijos en sus posiciones. Dentro del método variacional, se diseñó una función de prueba orbital físicamente adecuada, que describe correctamente el comportamiento de los electrones en el campo magnético tomando en cuenta también las interacciones Coulombianas del sistema. Para llevar a cabo los cálculos numéricos se escribió un código computacional de alto rendimiento escrito en lenguaje C++ con paralelización en MPI.

Se encontró que la molécula H_3 en configuración de cadena lineal existe para $B \gtrsim 10^{11}$ G en el estado base $^4(-3)^+$. Además, H_3 lineal se convierte en estable en campos magnéticos mayores que el campo magnético crítico $B_c(0) \approx 79$ a.u. y permanece estable con respecto a pequeñas vibraciones longitudinales. Su primer estado excitado $^4(-4)^+$ es también ligado y aparece como estable ante disociaciones en campos mayores que el campo magnético crítico $B_c(1) \approx 288$ a.u. mientras que el segundo estado excitado $^4(-5)^+$ aparece estable en $B_c(2) \approx 510$ a.u. Los campos magnéticos críticos de los estados más bajos fueron estimados por primera vez en este trabajo. Siguiendo los resultados de este estudio de H_3 , junto con los resultados obtenidos en [25] para H_2 y los resultados de [27] para H_4 , se puede estimar que la cadena de hidrógeno H_4 aparece como estable en $B_c^{\text{H}_4} \sim 10^{12}$ G. Esto exclu-

ye la predicción cualitativa [3] sobre la existencia de cadenas de hidrógeno infinitas (y cristales de Wigner) para campos magnéticos $B < B_c(0)$ y, de hecho, para $B < 10^{12}$ G.

En cuanto al ión molecular de Hidrógeno H_2^- , en el estado base $^4(-3)^+$, es siempre ligado y se convierte en estable en $B_c(0) \approx 116$ a.u. Sus primeros dos estados excitados $^4(-4)^+$ y $^4(-5)^+$ son metaestables con respecto a disociación, y se convierten estables en $B_c(1) \approx 198$ a.u. y $B_c(2) \approx 825$ a.u. respectivamente. Sobre H_2^- no existen antecedentes en campos magnéticos intensos por lo que los resultados presentados en esta tesis son las primeras estimaciones en la literatura.

Ambos sistemas moleculares de Hidrógeno pueden estar presentes en la atmósfera de estrellas de neutrones magnetizadas, en presencia de campos magnéticos intensos pero a temperaturas no muy altas $T \sim 10$ eV. Las funciones (5.1) y (5.2) evaluadas en un valor particular del campo magnético, correspondiente a alguna estrella de neutrones aislada, servirían para identificar líneas de absorción correspondientes a disociaciones o transiciones entre niveles de H_3 y H_2^- , respectivamente. Sin embargo para cualquier intensidad del campo magnético, la absorción debido a disociación de H_3 y H_2^- ocurre a menos de 100 eV, y por lo tanto no puede ser detectado por Chandra, ya que el detector está calibrado para detectar fotones con energías entre 0.2 – 2 KeV (ver Figura 1.1). Para detectar la existencia de H_3 y H_2^- serían necesarios detectores capaces de medir fotones de menor energía.

APÉNDICE A

Apéndices

A.1. Funciones de Espín de tres Electrones

Para todo sistema de partículas idénticas con espín existe una función propia de los operadores de espín total \hat{S}^2 y \hat{S}_z que puede escribirse en una base acoplada. En sistemas que interactúan con campos magnéticos es importante considerar funciones propias de espín ya que el Hamiltoniano contiene operadores de espín (ver Hamiltoniano (3.2)). En este apéndice se presenta la deducción de las funciones propias de espín de tres electrones a detalle.

La notación estándar de espín de electrones individuales $s = 1/2$ con dos proyecciones en la dirección del eje z , $s_z = \pm 1/2$ es

$$|s = 1/2, s_z = 1/2\rangle \equiv \alpha$$

$$|s = 1/2, s_z = -1/2\rangle \equiv \beta.$$

Las funciones de espín individual son ortonormales, $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$, $\langle \beta | \beta \rangle = 1$ y $\langle \alpha | \beta \rangle = 0$.

En el caso de sistemas de dos electrones con espín $s = 1/2$ (He , H_3^+ , etc) el espín total puede acoplarse a $S = 1$ ó $S = 0$. Las funciones de espín total pueden ser funciones simétricas ante el intercambio de electrones (triplete $S = 1$)

$$|S = 1, S_z = 1\rangle = \alpha\alpha,$$

$$|S = 1, S_z = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha),$$

$$|S = 1, S_z = -1\rangle = \beta\beta,$$

ó funciones antisimétricas ante el intercambio de electrones (singulete $S = 0$)

$$|S = 0, S_z = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha).$$

El objeto de interés en este trabajo son moléculas compuestas por tres electrones de espín $s = 1/2$ que se pueden acoplar a espín total $S = 3/2$ ó $S = 1/2$. En total se tienen ocho posibles estados de espín: cuatro funciones de espín total $S = 3/2$ (cuadruplete), simétricas ante el intercambio de electrones, y cuatro funciones de espín total $S = 1/2$ (doblete), de paridad mixta ante el intercambio de electrones. La paridad mixta significa que para cada uno de los electrones la función es simétrica ante el intercambio con uno de los electrones y antisimétrica con el otro. En las funciones del doblete, cada proyección $S_z = \pm 1/2$ tiene dos funciones de espín linealmente independientes.

Una de las características de los elementos de la base acoplada es que son necesariamente funciones propias del operador de espín total

$$\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3)^2, \quad (\text{A.1})$$

donde los subíndices 1, 2 y 3 representan los operadores de espín que actúan en los subespacios de los electrones 1, 2 y 3. El cuadruplete corresponde al valor propio $S^2 = 9/4$ y el duplete corresponde al valor propio $S^2 = 3/4$.

Además, cada elemento de la base acoplada es también función propia del operador de espín total en la dirección z

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} + \hat{S}_{3z}, \quad (\text{A.2})$$

y los valores propios son la suma de las proyecciones s_z de los electrones individuales.

Para establecer las relaciones entre estados de diferente proyección, pero mismo espín total, es necesario definir los operadores de escalera \hat{S}_\pm (ascenso y descenso). Estos operadores actúan sobre los estados de espín del siguiente modo

$$\hat{S}_\pm |S, S_z\rangle = c_\pm |S, S_z \pm 1\rangle,$$

donde c_\pm es un coeficiente con valor

$$c_\pm = \sqrt{S(S+1) - M(M \pm 1)}.$$

Existe una relación entre los operadores de escalera y los operadores de espín en coordenadas cartesianas

$$\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y, \quad (\text{A.3})$$

dicha relación puede ser invertida

$$\begin{aligned}\hat{S}_x &= \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \\ \hat{S}_y &= \frac{i}{2}(\hat{S}_- - \hat{S}_+).\end{aligned}\quad (\text{A.4})$$

Finalmente, es importante mencionar que los operadores de escalera totales también pueden escribirse como la suma de operadores de escalera que aplican en los subespacios de los electrones 1, 2 y 3

$$\hat{S}_\pm = \hat{S}_{1\pm} + \hat{S}_{2\pm} + \hat{S}_{3\pm}.\quad (\text{A.5})$$

Usando las relaciones de (A.4) y los operadores escalera individuales de cada electrón, se puede escribir el operador de espín total de (A.1) como

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 &= \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + \hat{S}_3^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + 2\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 \\ &= \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + \hat{S}_3^2 + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} + 2\hat{S}_{2z}\hat{S}_{3z} + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{3z} \\ &\quad + 2\left(\frac{1}{4}(\hat{S}_{1+} + \hat{S}_{1-})(\hat{S}_{2+} + \hat{S}_{2-}) - \frac{1}{4}(\hat{S}_{1+} - \hat{S}_{1-})(\hat{S}_{2+} - \hat{S}_{2-})\right) \\ &\quad + 2\left(\frac{1}{4}(\hat{S}_{2+} + \hat{S}_{2-})(\hat{S}_{3+} + \hat{S}_{3-}) - \frac{1}{4}(\hat{S}_{2+} - \hat{S}_{2-})(\hat{S}_{3+} - \hat{S}_{3-})\right) \\ &\quad + 2\left(\frac{1}{4}(\hat{S}_{1+} + \hat{S}_{1-})(\hat{S}_{3+} + \hat{S}_{3-}) - \frac{1}{4}(\hat{S}_{1+} - \hat{S}_{1-})(\hat{S}_{3+} - \hat{S}_{3-})\right)\end{aligned}\quad (\text{A.6})$$

A.1.1. Cuadruplete ($S = 3/2$)

Usualmente, el primer elemento de la base acoplada que se construye es el de máxima proyección $S_z = 3/2$, correspondiente a los tres electrones con espín orientado en dirección z , ya que solo existe una combinación de espines individuales que alcanza esta proyección. La función de máxima proyección de espín es la función simétrica

$$|3/2, 3/2\rangle \equiv \chi_1 = \alpha\alpha\alpha.\quad (\text{A.7})$$

Es importante mencionar que en la función (A.7) el espín individual de las partículas (1,2,3) va de acuerdo a la posición.

Los demás estados de espín total $S = 3/2$ con diferentes proyecciones, se pueden encontrar utilizando los operadores de escalera totales, definidos en (A.5). Al aplicar el operador de descenso de (A.5) en el estado de máxima proyección de (A.7) por ambos lados, se obtiene el estado de espín total $S = 3/2$ con proyección $S_z = 1/2$

$$|3/2, 1/2\rangle \equiv \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta).\quad (\text{A.8})$$

Con un proceso análogo, aplicando el operador de escalera de (A.5) al estado de proyección $S_z = 1/2$ de (A.8) puede encontrarse los estados de menor proyección, obteniéndose

$$|3/2, -1/2\rangle \equiv \chi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\beta\beta\alpha + \alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta), \quad (\text{A.9})$$

$$|3/2, -3/2\rangle \equiv \chi_4 = \beta\beta\beta. \quad (\text{A.10})$$

Se puede verificar fácilmente que las funciones (A.7,A.8,A.9,A.10) son ortogonales.

A.1.2. Duplete ($S = 1/2$)

Para encontrar los estados de espín total $S = 1/2$, se puede comenzar con el estado de mayor proyección $S_z = 1/2$, tomando una combinación lineal (normalizada) de estados en la base no acoplada

$$|1/2, 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{|c_1| + |c_2| + |c_3|}}(c_1\beta\alpha\alpha + c_2\alpha\beta\alpha + c_3\alpha\alpha\beta) \quad (\text{A.11})$$

dado que, aún sin conocer los coeficientes, este estado resulta ser un estado propio, con valor propio $1/2$, del operador de espín total en dirección z de (A.2). Este estado debe ser, además, una función propia del operador de espín total (A.1) con valor propio $3/4$,

$$\hat{S}^2|1/2, 1/2\rangle = \frac{3}{4}|1/2, 1/2\rangle. \quad (\text{A.12})$$

Al aplicar del lado izquierdo el operador el operador \hat{S}^2 , resulta que (A.12) se satisface si se cumple la condición

$$c_1 + c_2 + c_3 = 0. \quad (\text{A.13})$$

Por lo tanto, cualquier combinación entre los coeficientes c_1 , c_2 y c_3 que satisfaga la condición de (A.13) es una función propia del operador de espín total \hat{S}^2 y del operador \hat{S}_z . Sin embargo, todas las combinaciones de los coeficientes que satisfacen la condición pueden escribirse como combinaciones lineales de los casos particulares linealmente independientes

$$c_1 = -1, c_2 = 1, c_3 = 0 \rightarrow \chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) \quad (\text{A.14})$$

y

$$c_1 = -1, c_2 = -1, c_3 = 2 \rightarrow \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha). \quad (\text{A.15})$$

Es importante notar que (A.14) es una función antisimétrica ante el intercambio de los electrones 1 y 2, en cambio la función (A.15) es simétrica. Además, las funciones (A.14) y (A.15) son ortogonales entre sí

$$\int \chi_1^* \chi_2 d\chi = \int \chi_2^* \chi_1 d\chi = 0.$$

En el caso de espín total $S = 1/2$ y proyección $S_z = 1/2$, la función propia más general en la base acoplada, es una combinación lineal de las funciones linealmente independientes χ_1 y χ_2

$$|1/2, 1/2\rangle = \chi_1 + k\chi_2. \quad (\text{A.16})$$

Para encontrar el estado de espín total $S = 1/2$ con proyección $M = -1/2$ solo es necesario aplicar el operador de descenso de (A.5) en la función (A.16) resultando

$$|1/2, -1/2\rangle = \chi'_1 + k\chi'_2. \quad (\text{A.17})$$

con χ'_1 y χ'_2 dos funciones linealmente independientes definidas por

$$\chi'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta) \quad (\text{A.18})$$

y

$$\chi'_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\beta\beta\alpha - \alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta). \quad (\text{A.19})$$

A.2. Antisimetrización del Estado $S = 1/2$

La función (A.17) de espín total $1/2$ y proyección $S_z = -1/2$ contiene dos funciones linealmente independientes que son funciones propias del operador de espín total \hat{S}^2 y de el operador \hat{S}_z . Esta propiedad complica el proceso de antisimetrización de la función de onda total considerando la parte espacial. El proceso se presenta en las siguientes subsecciones, desde la antisimetrización de las funciones de espín, la construcción de la función de prueba total, hasta la introducción de proyectores para calcular valores esperados (4.20).

A.2.1. Permutaciones en la Función de Espín

Para un estado con más de una función de espín, por ejemplo (A.17), cualquier permutación de partículas puede ser escrita como una combinación de las funciones linealmente independientes

$$\hat{P}\chi_i = \sum_j^f U_{ij}^P \chi_j, \quad (\text{A.20})$$

donde el subíndice j va desde 1 hasta el número de funciones linealmente independientes f . Los coeficientes U_{ij}^P se obtienen aplicando directamente los permutadores y después reagrupando las funciones de la base acoplada. Los coeficientes U_{ij}^P , correspondientes al caso particular de un sistema de tres electrones acoplados a espín total $1/2$, correspondientes a las funciones linealmente independientes (A.18) y (A.19), se presentan en la Tabla A.1.

	I	P_{12}	P_{13}	P_{23}	P_{231}	P_{312}	χ_1
U_{11}	1	-1	1/2	1/2	-1/2	-1/2	
U_{12}	0	0	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	
	I	P_{12}	P_{13}	P_{23}	P_{231}	P_{312}	χ_2
U_{21}	0	0	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	
U_{22}	1	1	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	

Tabla A.1: Coeficientes U_{ij}^P de la ecuación (A.20) correspondientes a las permutaciones de un espinor de tres electrones acoplados a espín total $S = 1/2$ correspondiente a (A.18) y (A.19).

Las permutaciones de las funciones χ_1 y χ_2 , pueden verse de manera ilustrativa como rotaciones en un plano donde los ejes son las funciones χ_1 y χ_2 (Ver Tabla A.1). Para χ_1 cada permutación rota la función en múltiplos de 60° , mientras que para χ_2 cada permutación rota la función en múltiplos de 120° .

A.2.2. Función de Prueba Total

La función de prueba más general es la suma de los productos de una función espacial por cada uno de los espinores χ'_1 y χ'_2

$$\Phi = \psi\chi'_1 + \varphi\chi'_2, \quad (\text{A.21})$$

donde ψ y φ son funciones orbitales con sus propios parámetros variacionales. Dado que el antizimetrizador es un operador lineal, la simetrización se puede

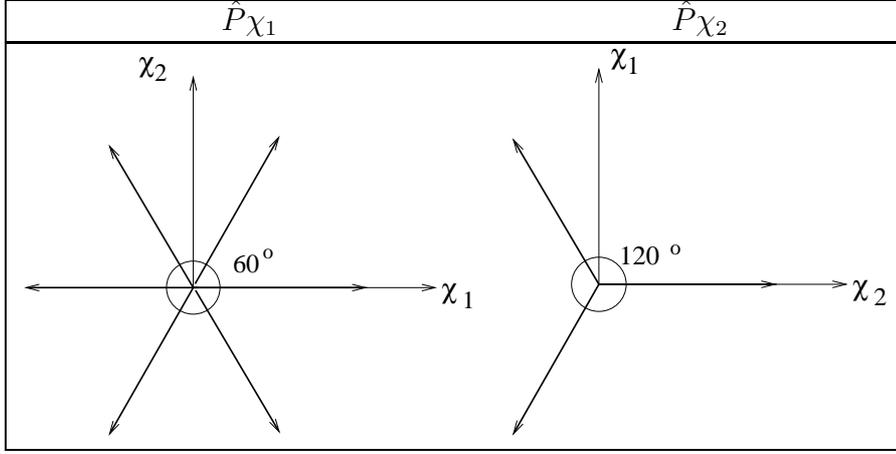


Figura A.1: Permutaciones de las funciones (A.18) y (A.19) representados como rotaciones.

separar para cada termino

$$\Psi = \hat{A}\Phi = \hat{A}(\psi\chi'_1 + \varphi\chi'_2) = \hat{A}(\psi\chi'_1) + \hat{A}(\varphi\chi'_2). \quad (\text{A.22})$$

El operador de antisimetrización actúa sobre cada término como (ver [50])

$$\hat{A}(\psi\chi'_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P}^r \psi \hat{P}^\sigma \chi'_i, \quad (\text{A.23})$$

donde el superíndice r indica que el permutador \hat{P} actúa sobre la función orbital y el superíndice σ indica que el permutador actúa sobre la función de espín. N representa el número total de electrones. Sustituyendo (A.20) en (A.23) se puede escribir

$$\hat{A}(\psi\chi'_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_j^f \chi'_j \sum_P U_{ij}^P (-1)^P \hat{P}^r \psi. \quad (\text{A.24})$$

La función de prueba completa y debidamente simetrizada, con la simetría adecuada con respecto al intercambio de electrones, se obtiene sustituyendo (A.24) en (A.22)

$$\begin{aligned} \Psi = \hat{A}(\psi\chi'_1) + \hat{A}(\varphi\chi'_2) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_j^f \chi'_j \sum_P U_{1j}^P (-1)^P \hat{P}^r \psi \\ &+ \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_j^f \chi'_j \sum_P U_{2j}^P (-1)^P \hat{P}^r \varphi. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Usando los coeficientes $U_{ij}(P)$ de la Tabla A.1, la función de prueba total toma la forma

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{1}{2\sqrt{3}}\chi'_1[2\hat{I} + 2\hat{P}_{12} - \hat{P}_{13} - \hat{P}_{23} - \hat{P}_{231} - \hat{P}_{312}]\psi \\ &+ \frac{1}{2}\chi'_2[\hat{P}_{13} - \hat{P}_{23} - \hat{P}_{231} + \hat{P}_{312}]\psi \\ &+ \frac{1}{2}\chi'_1[\hat{P}_{13} - \hat{P}_{23} + \hat{P}_{231} - \hat{P}_{312}]\varphi \\ &+ \frac{1}{2\sqrt{3}}\chi'_2[2\hat{I} - 2\hat{P}_{12} + \hat{P}_{13} + \hat{P}_{23} - \hat{P}_{231} - \hat{P}_{312}]\varphi. \quad (\text{A.26})\end{aligned}$$

Una opción simple, que reduce el número de parámetros variacionales, es considerar una de las funciones espaciales proporcional a la otra $\varphi = b\psi$, donde b es una constante real que puede considerarse como parámetro variacional.

A.2.3. Valores Esperados

Una vez que se conoce la función de prueba (A.26) se puede escribir el valor esperado del Hamiltoniano de la forma

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle (\Phi \hat{A}) | \hat{H} | (\hat{A} \Phi) \rangle. \quad (\text{A.27})$$

Por simetría ante el intercambio de los electrones, el Hamiltoniano (3.2) conmuta con el operador de antisimetrización (4.17). Además, el operador de antisimetrización es hermítico $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ e idempotente. Usando estas propiedades del operador de antisimetrización, el valor esperado (A.27) se puede reducir a la forma

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Phi | \hat{H} | (\hat{A} \Phi) \rangle = \langle \Phi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \int \Phi^* \hat{H} \Psi dV d\chi, \quad (\text{A.28})$$

donde Φ y Ψ son las funciones de prueba (A.25) y (A.21), respectivamente. Debido a la ortogonalidad de las funciones de espín $\int \chi_1^* \chi_2' d\chi = 0$, solo cuatro términos en el valor esperado (A.27) son diferentes de cero después de integrar la variable de espín:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int [\psi^* \hat{H} \hat{P}_{\psi\psi} \psi + \varphi^* \hat{H} \hat{P}_{\varphi\psi} \psi + \psi^* \hat{H} \hat{P}_{\psi\varphi} \varphi + \varphi^* \hat{H} \hat{P}_{\varphi\varphi} \varphi] dV \quad (\text{A.29})$$

con cuatro operadores espaciales definidos por

$$\begin{aligned}
 \hat{P}_{\psi\psi} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}[2\hat{I} + 2\hat{P}_{12} - \hat{P}_{13} - \hat{P}_{23} - \hat{P}_{231} - \hat{P}_{312}] \\
 \hat{P}_{\varphi\psi} &= \frac{1}{2}[\hat{P}_{13} - \hat{P}_{23} - \hat{P}_{231} + \hat{P}_{312}] \\
 \hat{P}_{\psi\varphi} &= \frac{1}{2}[\hat{P}_{13} - \hat{P}_{23} + \hat{P}_{231} - \hat{P}_{312}] \\
 \hat{P}_{\varphi\varphi} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}[2\hat{I} - 2\hat{P}_{12} + \hat{P}_{13} + \hat{P}_{23} - \hat{P}_{231} - \hat{P}_{312}], \quad (\text{A.30})
 \end{aligned}$$

que son ortogonales entre sí. Los proyectores coinciden con los presentados en [51], excepto el proyector $\hat{P}_{\varphi\psi}$ que difiere en los signos frente a los permutadores \hat{P}_{231} y \hat{P}_{312} .

APÉNDICE B

Apéndices

B.1. Potenciales Asociados

Siguiendo el criterio de relevancia física descrito en [43] se construyeron funciones de prueba espaciales (4.14) que conservan la simetría del sistema y que reproducen el comportamiento adecuado en los casos límites.

En el caso de espín total $S = 3/2$, después de aplicar el operador de antisimetrización (4.17), la función de prueba total puede escribirse como una combinación lineal de permutaciones de la función prueba tipo (4.14)

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \sum_{\tau=1} A_{\tau} \psi_{\tau} \quad (\text{B.1})$$

donde la suma va hasta 6. En el caso del estado con espín total $S = 1/2$, para calcular el valor esperado (A.29) cada proyector produce 6 ó 4 permutaciones de la función (4.14). Por simplicidad, cada función ψ_{τ} , puede escribirse a su vez, en la forma

$$\psi_{\tau} = e^{-\varphi_{\tau}} \quad (\text{B.2})$$

y τ representa una permutación particular de los índices del electrón (1, 2, 3) y los índices nucleares (A, B, C). Como ejemplo, el exponencial φ_1 que co-

responde a la función (4.14) es

$$\begin{aligned}
\varphi_1 = & \alpha_{1A}r_{1A} + \alpha_{1B}r_{1B} + \alpha_{1C}r_{1C} + \frac{B}{4}\beta_1\rho_1^2 - |m_2|\log\rho_2 - m_2i\phi_2 \\
& + \alpha_{2A}r_{2A} + \alpha_{2B}r_{2B} + \alpha_{2C}r_{2C} + \frac{B}{4}\beta_2\rho_2^2 - |m_2|\log\rho_2 - m_2i\phi_2 \\
& + \alpha_{3A}r_{3A} + \alpha_{3B}r_{3B} + \alpha_{3C}r_{3C} + \frac{B}{4}\beta_3\rho_3^2 - |m_3|\log\rho_3 - m_3i\phi_3 \\
& - \alpha_{12}r_{12} - \alpha_{13}r_{13} - \alpha_{23}r_{23}. \tag{B.3}
\end{aligned}$$

El potencial asociado (4.10) para cada función ψ_τ puede calcularse de manera más conveniente en términos de φ_τ como un operador Laplaciano 9-dimensional aplicado a la función de prueba y tres términos gradientes de la función de prueba (uno por cada electrón)

$$(E_\tau - V_\tau) = \frac{-\frac{1}{2}\Delta^{(9)}\psi_\tau}{\psi_\tau} = \frac{1}{2}[\Delta^{(9)}\varphi_\tau - \sum_{i=1}^3(\nabla_i\varphi_\tau)^2]. \tag{B.4}$$

El término del Laplaciano 9-dimensional de la función (B.3) se calcula fácilmente, obteniéndose:

$$\begin{aligned}
\Delta^{(9)}\varphi_1 = & 2\left(\frac{\alpha_{1A}}{r_{1A}} + \frac{\alpha_{1B}}{r_{1B}} + \frac{\alpha_{1C}}{r_{1C}} + \frac{\alpha_{2A}}{r_{2A}} + \frac{\alpha_{2B}}{r_{2B}} + \frac{\alpha_{2C}}{r_{2C}} + \frac{\alpha_{3A}}{r_{3A}} + \frac{\alpha_{3B}}{r_{3B}} + \frac{\alpha_{3C}}{r_{3C}}\right) \\
& - 4\left(\frac{\alpha_{12}}{r_{12}} + \frac{\alpha_{13}}{r_{13}} + \frac{\alpha_{23}}{r_{23}}\right) + B(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3). \tag{B.5}
\end{aligned}$$

y los gradientes elevados al cuadrado son

$$\begin{aligned}
(\nabla_1\varphi_1)^2 = & \alpha_{1A}^2 + \alpha_{1B}^2 + \alpha_{1C}^2 + \alpha_{12}^2 + \alpha_{13}^2 + \frac{1}{4}\beta_1^2B^2\rho_1^2 \\
& + \beta_1B\left(\frac{\alpha_{12}}{r_{12}}(x_1x_2 + y_1y_2 - \rho_1^2) + \frac{\alpha_{13}}{r_{13}}(x_1x_3 + y_1y_3 - \rho_1^2)\right) \\
& + B\beta_1\rho_1^2\left(\frac{\alpha_{1A}}{r_{1A}} + \frac{\alpha_{1B}}{r_{1B}} + \frac{\alpha_{1C}}{r_{1C}}\right) - 2\alpha_{1A}\alpha_{12}\mathbf{n}_{1A}\mathbf{n}_{12} \\
& - 2\alpha_{1B}\alpha_{12}\mathbf{n}_{1B}\mathbf{n}_{12} - 2\alpha_{1B}\alpha_{13}\mathbf{n}_{1B}\mathbf{n}_{13} - 2\alpha_{1C}\alpha_{12}\mathbf{n}_{1C}\mathbf{n}_{12} \\
& - 2\alpha_{1C}\alpha_{13}\mathbf{n}_{1C}\mathbf{n}_{13} + 2\alpha_{1A}\alpha_{1B}\mathbf{n}_{1A}\mathbf{n}_{1B} + 2\alpha_{1A}\alpha_{1C}\mathbf{n}_{1A}\mathbf{n}_{1C} \\
& + 2\alpha_{1B}\alpha_{1C}\mathbf{n}_{1B}\mathbf{n}_{1C} + 2\alpha_{12}\alpha_{13}\mathbf{n}_{12}\mathbf{n}_{13} - 2\alpha_{1A}\alpha_{13}\mathbf{n}_{1A}\mathbf{n}_{13} \\
& - 2|m_1|\left(\frac{\alpha_{3A}}{r_{3A}} + \frac{\alpha_{3B}}{r_{3B}} + \frac{\alpha_{3C}}{r_{3C}}\right) - |m_1|B\beta_1 \\
& + 2|m_1|\left(\frac{\alpha_{13}}{r_{13}}\left[1 - \frac{x_1x_3 + y_1y_3}{\rho_3^2}\right] + \frac{\alpha_{23}}{r_{23}}\left[1 + \frac{x_2x_3 + y_2y_3}{\rho_3^2}\right]\right) \\
& + \frac{2m_1i}{\rho_3^2}\left(\frac{\alpha_{13}}{r_{13}}[x_1y_3 - y_1x_3] + \frac{\alpha_{23}}{r_{23}}[x_2y_3 - y_2x_3]\right). \tag{B.6}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\nabla_2 \varphi_1)^2 &= \alpha_{2A}^2 + \alpha_{2B}^2 + \alpha_{2C}^2 + \alpha_{12}^2 + \alpha_{23}^2 + \frac{1}{4} \beta_2^2 B^2 \rho_2^2 \\
&+ \beta_2 B \left(\frac{\alpha_{12}}{r_{12}} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - \rho_2^2) + \frac{\alpha_{23}}{r_{23}} (x_2 x_3 + y_2 y_3 - \rho_2^2) \right) \\
&+ B \beta_2 \rho_1^2 \left(\frac{\alpha_{2A}}{r_{2A}} + \frac{\alpha_{2B}}{r_{2B}} + \frac{\alpha_{2C}}{r_{2C}} \right) - 2\alpha_{2A} \alpha_{12} \mathbf{n}_{2A} \mathbf{n}_{12} \\
&- 2\alpha_{2A} \alpha_{23} \mathbf{n}_{2A} \mathbf{n}_{23} - 2\alpha_{2B} \alpha_{12} \mathbf{n}_{2B} \mathbf{n}_{12} - 2\alpha_{2B} \alpha_{23} \mathbf{n}_{2B} \mathbf{n}_{23} \\
&- 2\alpha_{2C} \alpha_{12} \mathbf{n}_{2C} \mathbf{n}_{12} - 2\alpha_{2C} \alpha_{23} \mathbf{n}_{2C} \mathbf{n}_{23} + 2\alpha_{2A} \alpha_{2B} \mathbf{n}_{2A} \mathbf{n}_{2B} \\
&+ 2\alpha_{2A} \alpha_{2C} \mathbf{n}_{2A} \mathbf{n}_{2C} + 2\alpha_{2B} \alpha_{2C} \mathbf{n}_{2B} \mathbf{n}_{2C} + 2\alpha_{12} \alpha_{23} \mathbf{n}_{12} \mathbf{n}_{23} \\
&- 2|m_2| \left(\frac{\alpha_{2A}}{r_{2A}} + \frac{\alpha_{2B}}{r_{2B}} + \frac{\alpha_{2C}}{r_{2C}} \right) - |m_2| B \beta_2 \\
&+ 2|m_2| \left(\frac{\alpha_{12}}{r_{12}} \left[1 - \frac{x_1 x_2 + y_1 y_2}{\rho_2^2} \right] + \frac{\alpha_{23}}{r_{23}} \left[1 - \frac{x_2 x_3 + y_2 y_3}{\rho_2^2} \right] \right) \\
&+ \frac{2m_2 i}{\rho_2^2} \left(\frac{\alpha_{12}}{r_{12}} [x_1 y_2 - y_1 x_2] + \frac{\alpha_{23}}{r_{23}} [x_2 y_3 - y_2 x_3] \right). \quad (\text{B.7})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\nabla_3 \varphi_1)^2 &= \alpha_{3A}^2 + \alpha_{3B}^2 + \alpha_{3C}^2 + \alpha_{13}^2 + \alpha_{23}^2 + \frac{1}{4} \beta_3^2 B^2 \rho_3^2 \\
&+ \beta_3 B \left(\frac{\alpha_{13}}{r_{13}} (x_1 x_3 + y_1 y_3 - \rho_3^2) + \frac{\alpha_{23}}{r_{23}} (x_2 x_3 + y_2 y_3 - \rho_3^2) \right) \\
&+ B \beta_3 \rho_3^2 \left(\frac{\alpha_{3A}}{r_{3A}} + \frac{\alpha_{3B}}{r_{3B}} + \frac{\alpha_{3C}}{r_{3C}} \right) - 2\alpha_{3A} \alpha_{13} \mathbf{n}_{3A} \mathbf{n}_{13} \\
&- 2\alpha_{3A} \alpha_{23} \mathbf{n}_{3A} \mathbf{n}_{23} - 2\alpha_{3B} \alpha_{13} \mathbf{n}_{3B} \mathbf{n}_{13} - 2\alpha_{3B} \alpha_{23} \mathbf{n}_{3B} \mathbf{n}_{23} \\
&- 2\alpha_{3C} \alpha_{13} \mathbf{n}_{3C} \mathbf{n}_{13} - 2\alpha_{3C} \alpha_{23} \mathbf{n}_{3C} \mathbf{n}_{23} + 2\alpha_{3A} \alpha_{3B} \mathbf{n}_{3A} \mathbf{n}_{3B} \\
&+ 2\alpha_{3A} \alpha_{3C} \mathbf{n}_{3A} \mathbf{n}_{3C} + 2\alpha_{3B} \alpha_{3C} \mathbf{n}_{3B} \mathbf{n}_{3C} + 2\alpha_{13} \alpha_{23} \mathbf{n}_{13} \mathbf{n}_{23} \\
&- 2|m_3| \left(\frac{\alpha_{3A}}{r_{3A}} + \frac{\alpha_{3B}}{r_{3B}} + \frac{\alpha_{3C}}{r_{3C}} \right) - |m_3| B \beta_3 \\
&+ 2|m_3| \left(\frac{\alpha_{13}}{r_{13}} \left[1 - \frac{x_1 x_3 + y_1 y_3}{\rho_3^2} \right] + \frac{\alpha_{23}}{r_{23}} \left[1 - \frac{x_2 x_3 + y_2 y_3}{\rho_3^2} \right] \right) \\
&+ \frac{2m_3 i}{\rho_3^2} \left(\frac{\alpha_{13}}{r_{13}} [x_1 y_3 - y_1 x_3] + \frac{\alpha_{23}}{r_{23}} [x_2 y_3 - y_2 x_3] \right). \quad (\text{B.8})
\end{aligned}$$

con las definiciones de los productos escalares

$$\mathbf{n}_{i\eta} \mathbf{n}_{ij} = \frac{\rho_i^2 - \rho_i \rho_j \cos(\phi_j - \phi_i) + (z_i - z_\eta)(z_i - z_j)}{r_{i\eta} r_{ij}},$$

$$\mathbf{n}_{i\eta} \mathbf{n}_{i\kappa} = \frac{\rho_i^2 + (z_i - z_\eta)(z_i - z_\kappa)}{r_{i\eta} r_{i\kappa}},$$

$$\mathbf{n}_{ij}\mathbf{n}_{ik} = \frac{\rho_i^2 - \rho_i\rho_j \cos(\phi_j - \phi_i) - \rho_i\rho_k \cos(\phi_i - \phi_k) + \rho_j\rho_k \cos(\phi_j - \phi_k) + (z_i - z_j)(z_i - z_k)}{r_{ij}r_{ik}},$$

donde $i, j, z = 1, 2, 3$ y $\eta, \kappa = A, B, C$.

Finalmente, la energía variacional puede ser escrita de manera más conveniente en términos de los potenciales ($E_\tau - V_\tau$)

$$E_{var}[\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)] = \frac{\int \sum_{\tau\tau'} \psi_{\tau'}^* [V + (E_\tau - V_\tau)] \psi_\tau d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3}{\int \sum_{\tau\tau'} \psi_{\tau'}^* \psi_\tau d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3}. \quad (\text{B.9})$$

La ecuación B.9 es la forma final de la energía variacional que se usa en el programa de cómputo para llevar a cabo los cálculos numéricos.

B.2. Análisis Preliminares

En la Sección 4.6.1 se discutieron los detalles de la integración numérica. El proceso de integración multidimensional necesario para la evaluación de la energía variacional (4.6) resulta ser el reto más complejo de este trabajo. Para facilitar la evaluación de las integrales numéricas, se implementaron dos estrategias: subdividir el dominio de integración y limitar arbitrariamente el número máximo de puntos en las integrales numéricas.

Para realizar una subpartición adecuada del dominio de integración es conveniente analizar los perfiles de los integrandos. Posteriormente se debe hacer un análisis de convergencia para elegir un número máximo de puntos en la evaluación de las integrales y determinar los dígitos estables de la energía variacional. Se seleccionó el campo magnético $B = 10^{11}$ G para realizar las pruebas preliminares, considerando que es el campo magnético más débil en el que existen resultados previos [27].

B.2.1. Partición y Perfiles del Dominio de Integración

Para particionar adecuadamente el dominio completo de integración, es necesario conocer los perfiles de los integrandos a lo largo de cada coordenada, es decir, la contribución de cada subdominio a la integración total (energía variacional). Para estudiar el perfil de cada coordenada se puede partir el dominio en intervalos muy pequeños mientras las demás coordenadas se integran en un solo intervalo.

Es importante mencionar que el perfil depende principalmente del valor del campo magnético y la distancia internuclear. En particular, se sabe que en campos magnéticos muy intensos la distribución electrónica toma la forma de un puro, encogiéndose en la dirección transversal al campo magnético y de forma elongada en la dirección paralela al campo magnético. A lo largo

de la dirección paralela al campo magnético, la distribución debe ser una función par si se considera el caso simétrico $R_+ = R_-$. Especialmente para la distribución en las coordenadas paralelas al campo magnético, es importante conocer si la distribución electrónica presenta picos separados alrededor de cada centro cargado, o si la distribución presenta un solo pico con hombros.

A priori se desconocen los valores de los parámetros variacionales que corresponden al mínimo de la energía, de modo que es necesario hacer algunas suposiciones sobre el valor de cada uno de los parámetros para estudiar los perfiles. El análisis se debe repetir después de minimizar para verificar la estabilidad de la energía variacional. Es suficiente analizar el perfil en las coordenadas de un solo electrón ya que la función de prueba es antisimétrica ante al intercambio de los electrones y por lo tanto los perfiles son idénticos. El análisis de los perfiles se puede hacer con una precisión relativamente baja.

Coordenadas Transversales al Campo Magnético

Las coordenadas transversales al campo magnético orientado en el eje de coordenadas z son las coordenadas cilíndricas ρ y ϕ de cada electrón. Dada la simetría alrededor del eje z que se presenta en la configuración paralela, el perfil del integrando en la dirección ϕ para todos los electrones es uniforme, por lo que se puede integrar en un solo intervalo. En la dirección ρ de cada electrón, el perfil del integrando consta de un solo pico en la distribución debido al confinamiento magnético en la dirección radial. En este caso, una partición de dos subdominios es adecuado, donde las contribuciones de los subdominios cumplen con una proporción de 3 a 1. La posición del máximo en el perfil en la dirección radial ρ se puede estimar utilizando la expresión (1.4).

Coordenadas Paralelas al Campo Magnético

El perfil en la dirección paralela al campo magnético (eje z) de cada electrón depende principalmente de la interacción Coulombiana de los electrones con los centros cargados (núcleos fijos en sus posiciones). En algunos estudios previos de átomos y moléculas en campos magnéticos intensos (por ejemplo [15]) incluso consideran que la interacción Coulombiana solo interfiere en la dirección z , permitiendo una separación de variables transversales y longitudinales. Sin embargo esta suposición conlleva a un error no despreciable en la aproximación incluso cuando el campo es cercano al límite relativista [14].

Siguiendo el formalismo variacional con la función de prueba espacial (4.14), el perfil en la dirección z de cada electrón depende de la distancia internuclear y de los parámetros variacionales $\alpha_{i\eta}$ que representan cargas apantalladas de los núcleos vistas desde los electrones. Estas a su vez, dependen implícitamente de la magnitud del campo magnético, ya que la distancia internuclear de equilibrio disminuye como función de la intensidad del campo.

En campos magnéticos débiles ($B \lesssim 10$ a.u.) el perfil de cada electrón en la dirección z suele presentar un pico en la distribución por cada centro cargado, esto se conoce como interacción incoherente de los electrones con los centros cargados. Sin embargo, en campos magnéticos muy intensos ($B \gtrsim 10$ a.u.), con distancias internucleares de equilibrio muy pequeñas, la interacción simultánea de los electrones con los centros cargados produce que en los perfiles aparezca un solo pico centrado cerca del origen, esta interacción se conoce como interacción coherente de los electrones con los núcleos. En la Figura B.1 se presenta el perfil del integrando en la dirección z de los electrones de la molécula H_3 lineal en un campo magnético $B = 10^{11}$ G orientado paralelamente al eje molecular. En cualquier caso, el pico central de cada perfil es una superposición de los picos generados por cada centro cargado. Por esta razón, la subdivisión del intervalo de integración más adecuada, para sistemas de tres centros cargados, son 7 subintervalos. Se consideraron 3 subintervalos centrados en la posición de los centros cargados y los 4 restantes con contribuciones relativas que cumplen una proporción de 3:1.

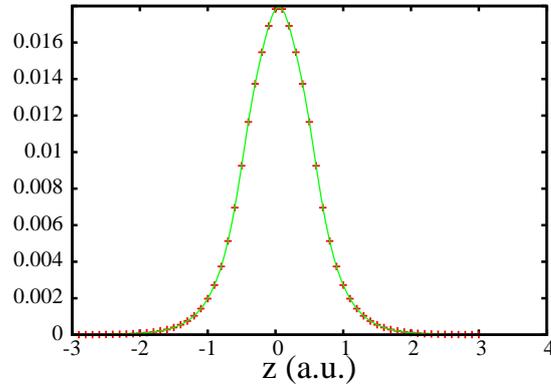


Figura B.1: Perfil del integrando en la dirección z de los electrones de la molécula H_3 lineal en el estado $^4(-3)^+$, en la configuración de equilibrio, en un campo magnético $B = 1 \times 10^{11}$ G. El perfil consta de un solo pico centrado en el origen $z = 0$. Los perfiles (no normalizados) fueron calculados con un máximo de 10 millones de puntos en la subrutina de integración usando una subdivisión de 60 subintervalos.

B.2.2. Análisis de Convergencia de las Integrales Numéricas

Se realizó un análisis de convergencia de la energía variacional de la molécula H_3 lineal, en el estado base $^4(-3)^+$ interactuando con un campo magnético $B = 10^{11}$ G, como función del número máximo de puntos en la evaluación de las integrales. Este análisis permite estimar la precisión de la energía variacional.

Después del proceso de minimización, se escogió la configuración de parámetros óptimos para realizar cálculos con diferente número máximo de puntos en la evaluación de las integrales. Los resultados se presentan en la Tabla B.1, y son graficados en la Figura B.2 donde se puede apreciar la convergencia con respecto al número de puntos hacia el valor $E = -8.620$ a.u.

No. Max. Puntos (millones)	E_T (a.u.)
10	-8.63089668284
50	-8.62277599112
100	-8.6210211424
200	-8.62018053365
300	-8.62000254378

Tabla B.1: Energía total de la molécula H_3 lineal en la configuración de equilibrio de parámetros variacionales del estado base $^4(-3)^+$ en un campo magnético $B = 10^{11}$ G obtenida con diferente número máximo de puntos en la evaluación de las integrales.

Del análisis de convergencia de la Tabla B.1 se puede afirmar que usando un máximo de puntos en la rutina de integración de 10 millones solo se obtiene un dígito decimal de precisión, con un máximo de puntos de 50 millones se alcanza una precisión de dos dígitos decimales y con un máximo de 200 millones de puntos se puede garantizar tres dígitos decimales estables.

Com 136 procesadores y máximo de 200 millones de puntos en la evaluación de las integrales, cada cálculo de la energía variacional toma ~ 120 minutos.

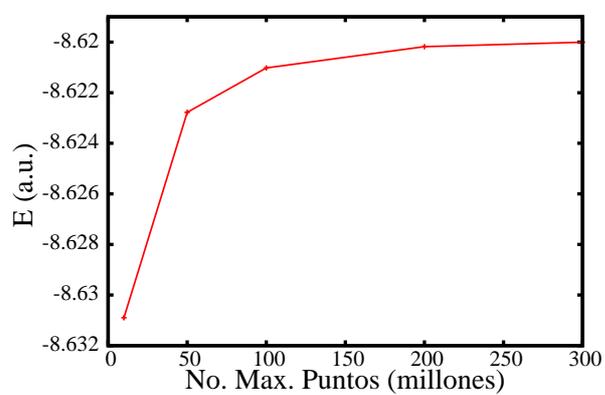


Figura B.2: Energía de la molécula H_3 lineal en el estado base $4(-3)^+$ en un campo magnético $B = 10^{11}$ G como función del número máximo de puntos en la evaluación de las integrales. Los puntos de esta gráfica representan los resultados de la Tabla B.1.

B.3. La Molécula H₂ en Campos Magnéticos Intensos

El Hamiltoniano de la molécula de Hidrógeno H₂ en un campo magnético uniforme en dirección paralela al eje molecular (eje z), asumiendo núcleos infinitamente masivos y en la norma simétrica, es (en a.u.)

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\sum_{i=1}^2 \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\eta=A,C} \frac{1}{r_{i\eta}} \right) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{B^2}{8} \sum_i \rho_i^2 \\ & + \frac{B}{2} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \frac{1}{R}, \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

donde se sigue la misma notación que en los Hamiltonianos (3.2) y (3.6). Las cantidades conservadas son el espín total ($S = 0, 1$), la proyección de espín en dirección S_z , el número cuántico magnético M y la paridad σ en el eje z si se define el origen de coordenadas en el punto medio entre los núcleos. Los estados de H₂ en campos magnéticos son caracterizados por la notación $^{2S+1}(M)_{g/u}$ donde $M = 0, -1, -2, \dots$, es denotado por letras griegas $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$, y g/u representa la paridad (g positiva/ u negativa) de acuerdo con la fórmula

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

Es conocido que el estado base de H₂ evoluciona a medida que el campo magnético se incrementa [52]. En ausencia de campo el estado base es $^1\Sigma_g$, para campos mayores que $B_c \sim 0.2$ a.u. el estado base es el estado repulsivo $^3\sigma_g$ y finalmente para campos mayores que $B_c \sim 12$ a.u., en la región de campos magnéticos de interés en este trabajo, el estado base es $^3\Pi_u$.

Siguiendo el criterio de adecuación física [14, 25] la función de prueba espacial para H₂ es

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \prod_{k=1}^2 \left(\rho_k^{|m_k|} e^{im_k\phi_k} e^{-\alpha_{kA}r_{kA} - \alpha_{kC}r_{kC} - \frac{B}{4}\beta_k\rho_k^2} \right) e^{\alpha_{12}}, \quad (\text{B.11})$$

donde $\rho_k, z_k, \phi_k, k=1,2$ son las coordenadas cilíndricas del electrón k -ésimo y m_k su número cuántico magnético. En (B.11), $r_{k\eta}$ representa la distancia entre los electrones y los núcleos $\eta = A, C$, y r_{12} es la distancia relativa entre electrones. $\alpha_{k\eta}, \alpha_{12}, \beta_k$ son parámetros variacionales que representan cargas apantalladas. En total el número de parámetros variacionales es 8 incluyendo la distancia internuclear.

Para incrementar la precisión de la energía variacional se puede utilizar como función de prueba una combinación lineal de funciones tipo (B.11)

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_i^N A_i \psi_i, \quad (\text{B.12})$$

con A_i parámetros variacionales lineales. Cada función ψ_i representa un Ansatz¹ y contiene su propio grupo de parámetros variacionales. Sin pérdida de generalidad, uno de los parámetros A_i puede ser fijado a la unidad.

B.3.1. El Estado $^1\Sigma_g$ de H_2 en Campos Magnéticos Débiles

Como primer paso en el estudio variacional de H_2 se llevaron a cabo cálculos variacionales del estado $^1\Sigma_g$ en un campo magnético débil $B \leq 0.2$ a.u. paralelo al eje molecular. La función de prueba utilizada fue una combinación lineal de tres funciones tipo (B.11). El primer Ansatz es una función general tipo (B.11) con parámetros variacionales libres, en el segundo Ansatz se consideró el caso particular $\alpha_{iA} = \alpha_{iC}$ para imitar la interacción $\text{H}_2^+ + e$, y en el tercer Ansatz se consideró el caso particular $\alpha_{1a} = \alpha_{2b}$ y $\alpha_{1b} = \alpha_{2a}$ para modelar la interacción $\text{H} - \text{H}$.

Además, se llevaron a cabo cálculos variacionales en configuraciones donde la dirección del campo magnético forma un ángulo θ con respecto al eje molecular. En este caso la simetría azimutal alrededor del eje molecular se rompe i.e. el número cuántico magnético no es un buen número cuántico y el estado se denota simplemente 1_g (para mayores detalles ver [22]).

Los resultados variacionales se presentan en la Tabla B.2 con cinco dígitos decimales estables en el caso de la energía y tres dígitos decimales estables de la distancia internuclear. Los resultados variacionales en la configuración paralela entre la dirección del campo magnético y el eje molecular, presentan la mayor precisión hasta la fecha, mientras que los resultados variacionales en configuraciones inclinadas fueron obtenidos por primera vez. En el estado 1_g la energía total de la molécula H_2 crece función del campo magnético. El campo magnético crítico donde el estado 1_g deja de ser el estado base y la molécula H_2 se vuelve inestable ante el decaimiento $\text{H} - \text{H}$, se estimó en $B_c \sim 0.178$ a.u. La distancia internuclear de equilibrio disminuye como función del campo magnético, además, es mayor en la configuración paralela $\theta = 0^\circ$ y disminuye como función del ángulo θ hasta alcanzar su menor valor en la configuración perpendicular $\theta = 90^\circ$.

¹Palabra en alemán que significa suposición de la solución.

B (a.u.)	θ (grados)	E (a.u.)	R_{eq} (a.u.)	E_b (a.u.)
0.0	-	-1.17420	1.400	0.17420
0.1	0	-1.17047	1.397	0.17542
		-1.16965 [†]	1.39 [†]	
	45	-1.17014	1.396	0.17508
	90	-1.16983	1.394	0.17477
0.175	0	-1.16282	1.390	0.17768
	45	-1.16187	1.387	0.17673
	90	-1.16107	1.384	0.17592
0.2	0	-1.15941	1.385	0.17864
		-1.15877 [†]	1.39 [†]	
	45	-1.15816	1.382	0.17740
	90	-1.15713	1.379	0.17636

Tabla B.2: Energía total y distancia de equilibrio de H₂ en el estado 1_g como función del campo magnético B e inclinación θ . Los resultados marcados con una \dagger fueron obtenidos en [53]. La energía de amarre E_b con respecto a la disociación H + H se muestra en la última columna. Las energías del átomo de Hidrógeno en el estado base fueron tomadas de [49].

También se estimó la susceptibilidad magnética usando los resultados variacionales, se propuso una curva suave tipo Padé que ajusta en por lo menos tres dígitos decimales a las curvas de potencial en todo el dominio de la distancia internuclear y se calcularon los niveles rovibracionales más bajos de la molécula H₂.

B.3.2. El Estado ${}^3\Pi_u$ de H_2 en Campos Magnéticos Intensos

En campos magnéticos muy intensos, en el rango de interés en este trabajo, el estado base es ${}^3\Pi_u$ [52]. Sin embargo los resultados en la literatura son escasos, por ejemplo, en [21] solo se presentan energías totales para campos magnéticos $B \leq 100$ a.u. Dado que H_2 es un sistema importante en el proceso de decaimiento de H_3 y H_2^- , fue necesario llevar a cabo cálculos variacionales independientes, para campos mayores que 100 a.u. en el estado ${}^3\Pi_u$. Como función de prueba se utilizó: i) la función (B.11) con 8 parámetros variacionales, ii) una combinación lineal de dos funciones tipo (B.11) con 16 parámetros variacionales y iii) una combinación lineal de tres funciones tipo (B.11) con 24 parámetros variacionales en total (estos cálculos aún son preliminares).

Los resultados variacionales se presentan en la Tabla B.3 para diferentes valores del campo magnético. Los valores óptimos de los parámetros variacionales se presentan en la Tabla B.4 y sus respectivas gráficas como función del campo magnético en la Figura B.3.

B (10^9 G)	1 Ansatz		2 Ansatz		3 Ansatz	
	E (a.u.)	R_{eq} (a.u.)	E (a.u.)	R_{eq} (a.u.)	E (a.u.)	R_{eq} (a.u.)
117.5	-6.2991	0.480	-6.3356	0.476	-6.3423	0.476
235.0	-8.1126	0.386	-8.1733	0.385	-8.1777	0.385
282.0	-8.6610	0.363	-8.7281	0.361		
352.5	-9.3763	0.343	-9.4512	0.335		
500.0	-10.5980	0.300	-10.6864	0.296	-10.6978	0.296
1000.0	-13.4431	0.247	-13.5559	0.245	-13.5730	0.245
2000.0	-16.9098	0.202	-17.0546	0.200		
2350.0	-17.8166	0.191	-17.9687	0.192	-17.9797	0.190

Tabla B.3: Energía y distancia internuclear de equilibrio de H_2 en el estado ${}^3\Pi_u$ en presencia un campo magnético B paralelo al eje molecular.

par \ $B (10^9 G)$	117.5	235.0	282.0	352.5	500.0	1000.0	2000.0	2350.0
A_1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$\alpha_{1A}^{(1)}$	0.515	0.712	0.782	0.857	0.960	1.176	1.371	1.416
	0.435	0.591	0.651	0.710	0.814	1.031	1.220	1.264
$\alpha_{1C}^{(1)}$	1.520	1.609	1.643	1.680	1.752	1.939	2.240	2.316
	1.339	1.436	1.450	1.505	1.554	1.674	1.880	1.945
$\alpha_{2A}^{(1)}$	1.774	1.966	2.036	2.117	2.230	2.399	2.659	2.750
	1.637	1.795	1.850	1.902	1.994	2.126	2.280	2.325
$\alpha_{2C}^{(1)}$	0.861	1.075	1.154	1.236	1.345	1.635	2.011	2.123
	0.651	0.845	0.907	0.976	1.089	1.335	1.630	1.703
$\beta_1^{(1)}$	0.881	0.918	0.926	0.932	0.942	0.954	0.968	0.971
	0.875	0.907	0.915	0.923	0.935	0.949	0.962	0.964
$\beta_2^{(1)}$	0.832	0.881	0.892	0.904	0.918	0.939	0.956	0.961
	0.824	0.863	0.872	0.883	0.900	0.925	0.945	0.948
$\alpha_{12}^{(1)}$	0.070	0.141	0.165	0.186	0.222	0.267	0.326	0.338
	0.107	0.167	0.188	0.208	0.240	0.287	0.355	0.365
A_2	-1.599	-1.085	-0.982	-0.879	-0.767	-0.664	-0.621	-0.613
$\alpha_{1A}^{(2)}$	3.925	3.900	3.895	3.890	3.885	3.879	3.871	3.868
$\alpha_{1C}^{(2)}$	1.286	1.283	1.282	1.281	1.280	1.279	1.277	1.276
$\alpha_{2A}^{(2)}$	3.760	4.026	4.104	4.191	4.306	4.485	4.669	4.720
$\alpha_{2C}^{(2)}$	3.280	2.830	2.731	2.650	2.580	2.484	2.374	2.350
$\beta_1^{(2)}$	0.898	0.936	0.942	0.947	0.952	0.962	0.977	0.981
$\beta_2^{(2)}$	0.935	0.970	0.977	0.983	0.987	0.992	0.998	0.999
$\alpha_{12}^{(2)}$	0.501	0.651	0.695	0.739	0.765	0.785	0.800	0.805

Tabla B.4: Parámetros variacionales óptimos de la función de prueba (B.12) correspondientes a la molécula H₂, en el estado $^3\Pi_u$, en presencia de un campo magnético paralelo al eje molecular. El superíndice (i) indica a que Ansatz corresponde el parámetro variacional. La segunda línea representa los parámetros obtenidos con un solo Ansatz.

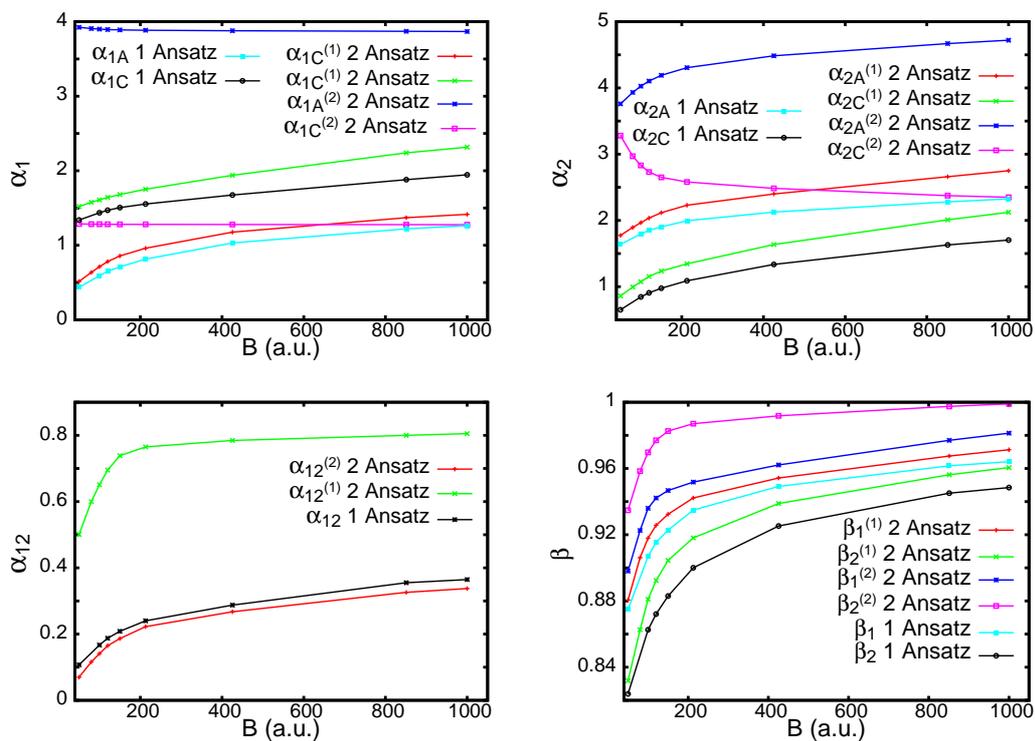


Figura B.3: Parámetros variacionales óptimos de la función de prueba (B.12) correspondientes a la molécula de Hidrógeno H_2 , en el estado de menor energía ${}^3\Pi_u$, en presencia de un campo magnético paralelo al eje molecular. Estas gráficas corresponden a los resultados mostrados en la Tabla B.4.

Bibliografía

- [1] D. J. Nader, J. C. L. Vieyra, and A. V. Turbiner, Existence of the finite hydrogenic molecular chain H_3 and ion H_2^- in a strong magnetic field, *Phys. Rev. A* **100**, 012508 (Jul 2019).
- [2] A. G. Lyne and F. Graham-Smith, *Pulsar Astronomy*, Cambridge University Press (Cambridge), 1998.
- [3] M. A. Ruderman, Matter in Superstrong Magnetic Fields, in *Physics of Dense Matter*, edited by C. J. Hansen, pages 117–131, Boulder Colorado, U.S.A., 1974, Proc. of IAU Symposium **53**, Dordrecht, Boston, Reidel.
- [4] M. D. Bird, I. R. Dixon, and J. Toth, Large, High-Field Magnet Projects at the NHMFL, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **25**(3), 1–6 (June 2015).
- [5] C. Angelié and C. Deutsch, Relativistic hydrogen atom in superstrong magnetic fields, *Physics Letters A* **67**, 353–354 (1978).
- [6] D. Sanwal, G. G. Pavlov, V. E. Zavlin, and M. A. Teter, Discovery of absorption features in the X-ray spectrum of an isolated neutron star, *ApJL* **574**, L61 (2002), astro-ph/0206195.
- [7] G. F. Bignami, P. A. Caraveo, A. De Luca, and S. Mereghetti, The magnetic field of an isolated neutron star from X-ray cyclotron absorption lines, *Nature* **423**, 725–727 (2003).
- [8] K. Mori, J. Chonko, and C. J. Hailey, Detailed spectral analysis of the 260 ksec XMM-Newton data of 1E1207.4-5209 and significance of a 2.1

- keV absorption feature, *Astrophys. J.* **631**, 1082–1093 (2005), astro-ph/0407369.
- [9] S. Jordan, P. Schmelcher, W. Becken, and W. Schweizer, Evidence for helium in the magnetic white dwarf GD 229, *Astron. Astrophys.* **336**, L33–L36 (1998).
- [10] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon Press (Oxford - New York - Toronto - Sydney - Paris - Frankfurt), 1977.
- [11] L. P. Gor'kov and I. E. Dzyaloshinskii, Atoms in high magnetic fields, *Soviet Phys.-JETP* **26**, 449–460 (1968).
- [12] C. J. Ballhausen and A. E. Hansen, Electronic Spectra, *Annual Review of Physical Chemistry* **23**(1), 15–38 (1972).
- [13] P. Schmelcher, L. S. Cederbaum, and H. D. Meyer, On the validity of the Born-Oppenheimer approximation in magnetic fields, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **21**(15), L445 (1988).
- [14] A. V. Turbiner and J. C. L. Vieyra, One-electron molecular systems in a strong magnetic field, *Physics Reports* **424**(6), 309 – 396 (2006).
- [15] M. Vincke and D. Baye, Variational study of H - and He in strong magnetic fields, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **22**(13), 2089 (1989).
- [16] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, Reading Mass. 2d ed., 1980.
- [17] H. Medel Cobaxin, A. Alijah, J. C. López Vieyra, and A. V. Turbiner, H_2^+ in a weak magnetic field, *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics* **48**(4), 045101 (Feb. 2015).
- [18] 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), 15–19 (1971), *Sov. Phys. - JETP Lett.* **13**, 9-12, (1971) (English Translation).
- [19] A. V. Turbiner, J. C. López-Vieyra, and U. Solis, Predicted existence of H_3^{++} molecular ions in strong magnetic fields, *JETP Lett.* **69**(11), 844–850 (1999), *Pis'ma v ZhETF* **69**, 800-805 (1999), astro-ph/9809298.

- [20] A. V. Turbiner and J. C. López-Vieyra, A hydrogenic molecular atmosphere of a neutron star, *Mod. Phys. Lett. A* **19**, 1919–1923 (2004), astro-ph/0404290.
- [21] T. Detmer, P. Schmelcher, and L. S. Cederbaum, The Hydrogen Molecule in a Magnetic Field: The Lowest States of the Pi-Manifold and the Global Ground State of the Parallel Configuration, *Phys. Rev. A* **57**, 1767–1777 (1998).
- [22] A. Alijah, J. C. L. Vieyra, D. J. Nader, A. V. Turbiner, and H. M. Cobaxin, The hydrogen molecule H₂ in inclined configuration in a weak magnetic field, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **233**, 78 – 86 (2019).
- [23] T. Oka, Interstellar H₃⁺, *Chemical Reviews* **113**(12), 8738–8761 (2013).
- [24] A. V. Turbiner, N. L. Guevara, and J. C. López Vieyra, H₃⁺ molecular ion in a magnetic field: Linear parallel configuration, *Phys. Rev. A* **75**, 053408 (May 2007).
- [25] A. V. Turbiner, J. C. López Vieyra, and N. L. Guevara, Charged hydrogenic, helium, and helium-hydrogenic molecular chains in a strong magnetic field, *Phys. Rev. A* **81**, 042503 (Apr 2010).
- [26] O.-A. Al-Hujaj and P. Schmelcher, Ground and excited states of the hydrogen negative ion in strong magnetic fields, *Phys. Rev. A* **61**, 063413 (May 2000).
- [27] D. Lai, E. E. Salpeter, and S. L. Shapiro, Hydrogen molecules and chains in a superstrong magnetic field, *Phys. Rev. A* **45**, 4832–4847 (Apr 1992).
- [28] J. J. Thomson, XXVI. Rays of positive electricity, *Philosophical Magazine* **21**(122), 225–249 (1911).
- [29] H. Kragh, A Controversial Molecule: The Early History of Triatomic Hydrogen, *Centaurus* **53**(4), 257–279 (2011).
- [30] G. Herzberg, A spectrum of triatomic hydrogen, *jcp* **70**, 4806–4807 (May 1979).
- [31] T. R. Barrass, Niels Bohr Collected Works Vol 2: Work on Atomic Physics (1912–1917), *Physics Bulletin* **34**(4), 165–166 (apr 1983).
- [32] J. Hirschfelder, H. Eyring, and N. Rosen, I. Calculation of Energy of H₃ Molecule, *J. Phys. B* **4**(2), 121–130 (1936).

- [33] J. Hirschfelder, H. Eyring, and N. Rosen, I. Calculation of Energy of H_3 Molecule, *Jour. Chem. Phys.* **4**, 121–130 (Feb. 1936).
- [34] B. Liu, Ab initio potential energy surface for linear H_3 , *The Journal of Chemical Physics* **58**, 1925 (1973).
- [35] C. Bordas, P. C. Cosby, and H. Helm, Measurement of the lifetime of metastable triatomic hydrogen, *The Journal of Chemical Physics* **93**(9), 6303–6309 (1990).
- [36] J. L. V. D.J. Nader, The stability of the $1u$ state of H_2^+ in magnetic fields with arbitrary orientations, *Revista Mexicana de Fisica* **62** (2016).
- [37] Z. Medin and D. Lai, Density-functional-theory calculations of matter in strong magnetic fields. I. Atoms and molecules, *Phys. Rev. A* **74**, 062507 (Dec 2006).
- [38] W. Domcke, Theory of resonance and threshold effects in electron-molecule collisions: The projection-operator approach, *Physics Reports* **208**(2), 97 – 188 (1991).
- [39] M. Čížek, J. Horáček, and W. Domcke, Nuclear dynamics of the H collision complex beyond the local approximation: associative detachment and dissociative attachment to rotationally and vibrationally excited molecules, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **31**(11), 2571–2583 (jun 1998).
- [40] R. E. Hurley, Low-energy duopigatron source with an auxilliary gas feed, *Nuclear Instruments and Methods* **118**, 307–310 (June 1974).
- [41] Y. K. Bae, M. J. Coggiola, and J. R. Peterson, Search for H_2^- , H_3^- , and other metastable negative ions, *Phys. Rev. A* **29**, 2888–2890 (May 1984).
- [42] R. Golser, H. Gnaser, W. Kutschera, A. Priller, P. Steier, A. Wallner, M. Čížek, J. Horáček, and W. Domcke, Experimental and Theoretical Evidence for Long-Lived Molecular Hydrogen Anions H_2^- and D_2^- , *Phys. Rev. Lett.* **94**, 223003 (Jun 2005).
- [43] A. V. Turbiner, Perturbation theory and variational principle in quantum mechanics, *Zh. Eksp. Teor. Fiz. [Sov. Phys. - JETP]* **79**, 1719 (1980), *Soviet Phys.-JETP* **52**, 868-876 (1980) (English Translation).

- [44] A. V. Turbiner, The eigenvalue spectrum in quantum mechanics and the nonlinearization procedure, *Usp. Fiz. Nauk.* **144**, 35–78 (1984), *Soviet Phys. – Uspekhi* **27**, 668 (1984) (English Translation).
- [45] A. V. Turbiner, On eigenfunctions in quarkonium potential model (perturbation theory and variational method). (In russian), *Yad. Fiz.* **46**, 204–218 (1987), *Sov. Journ. of Nucl. Phys.* **46**, 125 (1987) (English Translation).
- [46] A. Genz and A. Malik, An adaptive algorithm for numerical integration over an N-dimensional rectangular region, *J. Comput. Appl. Math.* **6**(4), 295–302 (1980).
- [47] J. Berntsen, T. O. Espelid, and A. Genz, An Adaptive Algorithm for the Approximate Calculation of Multiple Integrals, *ACM Trans. Math. Softw.* **17**(4), 437–451 (Dec. 1991).
- [48] F. James and M. Roos, Minuit - a system for function minimization and analysis of the parameter errors and correlations, *Computer Physics Communications* **10**, 343–367 (Dec. 1975).
- [49] Y. P. Kravchenko, M. A. Liberman, and B. Johansson, Exact solution for a hydrogen atom in a magnetic field of arbitrary strength, *Phys. Rev. A* **54**, 287–305 (1996).
- [50] R. Pauncz, *The Construction of spin Eigenfunctions*, 2000.
- [51] A. M. Frolov and D. M. Wardlaw, On bound state computations in three- and four-electron atomic systems, *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* **111**, 1–10 (July 2010).
- [52] P. Schmelcher and T. Detmer, On the ground state of the hydrogen molecule in a strong magnetic field, in *Atoms and Molecules in Strong External Fields.*, edited by P. Schmelcher and W. Schweizer, page 265, Plenum Press New York and London, 1998.
- [53] T. Detmer, P. Schmelcher, F. K. Diakonov, and L. S. Cederbaum, The hydrogen molecule in magnetic fields: The ground states of the sigma-manifold for the parallel configuration, *Phys. Rev. A* **56**, 1825–1838 (1997).