

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Propiedades electrónicas y vibracionales de la molécula de
hidrógeno libre y confinada**

Tesis Profesional

Que para obtener el título de:

LICENCIADO EN FÍSICA

Presenta:

Alejandro Biberos Méndez

*El saber de mis Hijos
hará mi Grandeza*

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Índice general

1..	<i>Introducción</i>	1
2..	<i>Marco Teórico</i>	2
2.1.	Sistemas Cuánticos Confinados	2
2.2.	Método Variacional	3
2.3.	Aproximación Born-Oppenheimer	4
2.4.	Coordenadas Esferoidales Prolatas	7
2.5.	Unidades Atómicas de Hartree	11
3..	<i>Molécula de Hidrógeno Libre</i>	13
3.1.	Selección de la Función de Onda de Prueba	13
3.2.	Construcción del Hamiltoniano	15
3.2.1.	Constante de Normalización	15
3.2.2.	Energía Cinética	17
3.2.3.	Energía Potencial Atractiva	19
3.2.4.	Energía Potencial Repulsiva entre Núcleos	21
3.2.5.	Energía Potencial Repulsiva entre Electrones	21
3.3.	Parámetros de Dunham	24
3.4.	Polarizabilidad y Momento Cuadrupolar	26
3.5.	Resultados	31
4..	<i>Molécula de Hidrógeno Confinada</i>	33
4.1.	Selección de la Función de Onda de Prueba	34
4.2.	Construcción del Hamiltoniano	34
4.2.1.	Constante de Normalización	34
4.2.2.	Energía Cinética	35
4.2.3.	Energía Potencial Atractiva	38
4.2.4.	Energía Potencial Repulsiva entre Núcleos	38
4.2.5.	Energía Potencial Repulsiva entre Electrones	39
4.3.	Polarizabilidad y Momento Cuadrupolar	40
4.4.	Resultados	42
5..	<i>Conclusiones</i>	46

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de esta tesis es calcular algunas propiedades físicas, como la energía mínima, polarizabilidad, momento cuadrupolar, frecuencia Raman, entre otras, de la molécula de hidrógeno libre y también confinada. Se aplicó el método variacional, con la aproximación de Born-Oppenheimer, usando el sistema de coordenadas esféricas prolatas y se compararon los resultados de este trabajo con los encontrados en la literatura, los cuales fueron obtenidos por medio de otros métodos de cálculo.

El hidrógeno es el elemento más prometedor para brindar energía sustentable y limpia. Su uso es relevante en amplios sectores: transporte, construcción, industria y, hasta, servicios públicos. Puede combinarse con otras tecnologías sustentables para crear energía con un bajo impacto en la ecología. Sin embargo, para que pueda ser usado se necesita comprender mejor técnicas de producción, almacenaje, utilización. El estudio de la molécula de hidrógeno confinada aporta resultados para la comprensión sobre el comportamiento del elemento al ser almacenado.

El surgimiento del estudio de los sistemas confinados es debido al comportamiento inusual de las propiedades tanto físicas como químicas que presentan los sistemas confinados comparados con sus contraparte libres. Además las técnicas de síntesis de nanoestructuras han avanzado de modo que el confinamiento ya no es sólo teórico sino también práctico. Se han creado materiales sirven como contenedores moleculares que crean un confinamiento cuántico en moléculas, por ejemplo nanotubos, buckyballs, nanocanales de zeolitas y cajas de fullerenos [1, 2, 3].

El estudiar las propiedades de la molécula neutra más simple H_2 sirve para poder comprender el comportamiento de moléculas más complicadas.

Se comparó los resultados obtenidos por el método variacional con los de otros autores que usaron diferentes métodos con otras funciones de onda más complicadas y se obtuvieron resultados muy parecidos.

La tesis está organizada en 5 capítulos: el primero es la introducción (presente capítulo), el segundo es el marco teórico donde se exponen las herramientas que fueron usadas para el trabajo. En el tercer capítulo se obtienen las propiedades de la molécula de hidrógeno libre. En el cuarto capítulo se obtienen las propiedades de la molécula de hidrógeno confinada y en el último se dan las conclusiones sobre el trabajo.

2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se define lo que es un sistema cuántico confinado. Se mencionan algunos sistemas similares que han sido estudiados, así como diferentes métodos de aproximación que se han usado para resolver el sistema de la molécula de hidrógeno dentro de una caja impenetrable (con los cuales se compararán los resultados obtenidos en esta tesis).

Se presenta el método variacional directo con el cual obtendremos una función de onda aproximada del sistema, con la cual calcularemos las propiedades del mismo. Se explica en qué consiste la aproximación de Born-Oppenheimer, las coordenadas esféricas prolatas y por último se muestra cómo se obtienen las unidades atómicas usadas.

2.1. Sistemas Cuánticos Confinados

Los sistemas cuánticos confinados son aquellos donde las partículas que forman parte del sistema están bajo la acción de un potencial externo que limita las dimensiones o el volumen donde pueden moverse las partículas, además las magnitudes de longitud del sistema son pequeñas¹.

Aún con un confinamiento debido a un potencial externo *sencillo* las propiedades físicas del sistema pueden alterarse drásticamente. El ejemplo característico es el de la partícula en la caja, donde una partícula está restringida a moverse en un espacio pequeño delimitado por barreras de potencial infinitas. En este caso una de las propiedades que se altera drásticamente es la energía, la cual pasa de tomar valores continuos a valores discretos.

El primer autor que estudió la molécula de hidrógeno confinada fue Cottrell [4]. Después se han obtenido resultados para la molécula de hidrógeno dentro de cajas esféricas por diferentes métodos:

- LeSar por el cálculo variacional con una función de onda de James-Coolidge de cinco términos de la forma

$$\Psi = N(\lambda_0 - \lambda_1)(\lambda_0 - \lambda_2) \left[C_1 + C_2(\mu_1^2 + \mu_2^2) + C_3\mu_1\mu_2 + C_4(\lambda_1 + \lambda_2) + C_5\rho e^{-\alpha(\lambda_1 + \lambda_2)} \right]$$

se tienen 6 parámetros variacionales y una constante de normalización [5].

¹ del orden de la longitud de onda de De Broglie

- Pang con el método de Monte Carlo cuántico con una función de onda de la forma

$$\Psi = e^{r/2(1+\beta r)} [e^{-\alpha r_a} + e^{-\alpha r_b}] \left[\frac{x^2}{b^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{a^2} - 1 \right]$$

se tiene 1 parámetro variacional y una constante a determinar [6].

- Cruz con el método variacional y una función de onda del tipo

$$\Psi = \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\alpha r_a + r_b} + c \left(\frac{\beta^5}{\pi} \right)^{1/2} [r_a \cos \nu_a e^{-\beta r_a} + r_b \cos \nu_b e^{-\beta r_b}]$$

se tienen 3 parámetros variacionales [7].

La función de onda de prueba usada en este trabajo sólo tiene 1 parámetro variacional y una constante de normalización.

2.2. Método Variacional

En la mecánica cuántica existen pocos sistemas que pueden ser resueltos de manera exacta, en los casos donde no es posible obtener una solución exacta se usan métodos de aproximación, algunos de ellos son: el método perturbativo, método de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB), Hartree-Fock, método variacional, Monte Carlo, entre otros.

En este trabajo se usó el método variacional directo, el cual se basa en el principio variacional, para obtener una función de onda aproximada del sistema. El principio variacional en mecánica cuántica se establece con el siguiente

Teorema: sea Ψ una función normalizada cualquiera y \hat{H} el operador hamiltoniano del sistema, entonces

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0 \quad (2.2.1)$$

donde E_0 es la energía del estado base del hamiltoniano. Es decir el valor esperado del hamiltoniano es siempre mayor, si acaso igual, a la energía del estado base “real”, aunque no podemos saber qué tanta diferencia hay entre el valor esperado del hamiltoniano y E_0 .

Demostración: Como las eigenfunciones de \hat{H} forman un conjunto completo podemos expresar Ψ como una combinación lineal de las mismas eigenfunciones:

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n$$

además como Ψ es una función normalizada y sus eigenfunciones son ortonormales

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{m,n}$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1$$

se calcula el valor esperado de \hat{H} :

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \psi_m^* \hat{H} \psi_n dx = \sum_{m,n} c_m^* c_n E_n \delta_{mn} \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 \\ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &\geq E_0\end{aligned}$$

donde se tomó en cuenta que $E_n \geq E_0$ para toda n [8, 9].

Para aplicar el método variacional se procede de la siguiente manera: se contruye una función de prueba Ψ que depende de ciertos parámetros $(\alpha, \beta, \gamma, \dots)$, llamados parámetros variacionales. Se normaliza la función y se calcula el valor esperado del hamiltoniano, el cual dependerá de los parámetros variacionales. Para encontrar los parámetros variacionales que corresponden al estado de mínima energía (parámetros óptimos) se calcula

$$\begin{aligned}\partial_\alpha \langle \hat{H} \rangle &= 0 \\ \partial_\beta \langle \hat{H} \rangle &= 0 \\ \partial_\gamma \langle \hat{H} \rangle &= 0 \\ &\dots\end{aligned}$$

y se resuelve ese sistema de ecuaciones algebraicas para cada parámetro, después se sustituyen los parámetros óptimos recién calculados en la función de onda de prueba. Con eso tendremos nuestra función de onda aproximada del sistema correspondiente a la energía mínima del sistema.

El método no dice nada acerca de cómo escoger nuestra función de prueba para obtener mejores resultados, sino que tenemos que adecuar nuestra función de prueba con propiedades acordes a nuestro sistema, por ejemplo la paridad de la función, la existencia de nodos, si debe decrecer en el infinito, mantener simetrías, etc. Mientras más propiedades se añadan a la función de prueba la aproximación será mejor, aún sólo con uno o dos parámetros variacionales.

2.3. Aproximación Born-Oppenheimer

En este trabajo se usó la aproximación de Born-Oppenheimer [10], la cual se basa en que, debido a la gran diferencia de masas entre los electrones y protones, el movimiento de los electrones es muy rápido comparado con el de los núcleos, tal que la influencia del movimiento nuclear es considerado posteriormente.

Se obtiene de la siguiente manera, sea la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.3.1)$$

donde $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es eigenfunción de \hat{H} con eigenvalor E de un sistema molecular de N núcleos con masas M_1, M_2, \dots, M_N descritos por las coordenadas $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ y n electrones descritos por las coordenadas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$.

El hamiltoniano del sistema es

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.3.2)$$

donde \hat{T}_N y \hat{T}_e representan el operador de energía cinética nuclear y electrónica, respectivamente; y V_{eN} , V_{ee} y V_{NN} representan el operador de interacción potencial electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente, y son:

$$\hat{T}_N = - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \quad (2.3.3a)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (2.3.3b)$$

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_I \sum_j \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \quad (2.3.3c)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.3.3d)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_I \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.3.3e)$$

en la cual m es la masa del electrón, e la carga del electrón y Z_I la carga del I -ésimo núcleo.

Sustituyendo (2.3.2) en (2.3.1)

$$\left[\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.3.4)$$

concluimos que (2.3.4) no puede ser resuelta de manera exacta, ya que no puede ser separada. Pero sabemos que hay una gran diferencia en las escalas de tiempo del movimiento entre el movimiento nuclear y el movimiento electrónico¹ debido a que los protones son 2000 veces más masivos. Por esto se propone un ansatz¹¹ de la forma

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.3.5)$$

donde $\chi(\mathbf{R})$ es la función de onda nuclear, dependiente de \mathbf{R} y $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ es la función de onda electrónica que depende explícitamente de \mathbf{r} y paramétricamente de \mathbf{R} .

Otra consecuencia de la diferencia de masas es que las componentes de la función de onda

¹ Es decir los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos.

¹¹ Solución estimada.

nuclear están espacialmente más localizadas que las de la electrónica, por lo tanto

$$\nabla_{R_I} \chi(\mathbf{R}) \gg \nabla_{R_I} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.3.6)$$

Si calculamos la energía cinética

$$\begin{aligned} \hat{T}_N \chi(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= - \sum_{I=1} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 \chi(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ &= - \sum_{I=1} \frac{\hbar^2}{2M_I} \left[\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{R_I}^2 \chi(\mathbf{R}) + \chi(\mathbf{R}) \nabla_{R_I}^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right. \\ &\quad \left. + 2 \nabla_{R_I} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{R_I} \chi(\mathbf{R}) \right] \end{aligned}$$

tomando en cuenta (2.3.6) el segundo y tercer términos pueden ser despreciados y la energía cinética queda:

$$\hat{T}_N \chi(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \approx - \sum_{I=1} \frac{\hbar^2}{2M_I} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{R_I}^2 \chi(\mathbf{R}) \quad (2.3.7)$$

Sustituyendo (2.3.5) en (2.3.4) y tomando en cuenta (2.3.7) podemos separar la ecuación de la forma

$$\frac{[\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} = E - \frac{[\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}] \chi(\mathbf{R})}{\chi(\mathbf{R})} \quad (2.3.8)$$

la única manera que se cumpla (2.3.8) es si el lado izquierdo es igual a una función que sólo depende de \mathbf{R} (ya que el lado derecho sólo depende de \mathbf{R}) que llamaremos $\epsilon(\mathbf{R})$. Es decir

$$\frac{[\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} = \epsilon(\mathbf{R})$$

$$\boxed{[\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \quad (2.3.9)$$

Vemos que (2.3.9) es una ecuación de eigenvalores para el hamiltoniano electrónico, el cual tiene como solución un conjunto de eigenfunciones normalizadas $\phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ y eigenvalores $\epsilon_n(\mathbf{R})$, que dependen paramétricamente de la distancia nuclear \mathbf{R} . Para cada eigenvalor de (2.3.9) habrá una ecuación de eigenvalores para el hamiltoniano nuclear:

$$\boxed{[\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \epsilon_n(\mathbf{R})] \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R})} \quad (2.3.10)$$

En este trabajo no se resolvió el movimiento nuclear alrededor de la distancia de equilibrio, es decir sólo se resolvió el movimiento electrónico con los núcleos fijos. Por lo cual el término de interacción entre núcleos puede ser agregado en la ecuación (2.3.9) y la ecuación a resolver

queda de la forma

$$\boxed{[\hat{T}_e + \hat{V}_i] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \quad (2.3.11)$$

donde

$$\hat{V}_i = \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

2.4. Coordenadas Esferoidales Prolatas

Este sistema de coordenadas es muy importantes para la física debido a que con ellas se puede separar ecuaciones de sistemas de dos centros¹. Nuestro sistema, al resolverlo con la aproximación de B-O se convierte en un problema de dos centros, por lo cual veremos su desarrollo.

Las coordenadas esferoidales prolatas son un sistema ortogonal de tres dimensiones, el cual se contruye a partir de las coordenadas cilíndrico-elípticas en dos dimensiones; se genera un sistema de tres dimensiones al rotarlas alrededor de su eje mayor (donde se localizan los focos) e intercambiando el eje x por el eje z[11] (ver figura 2.1).

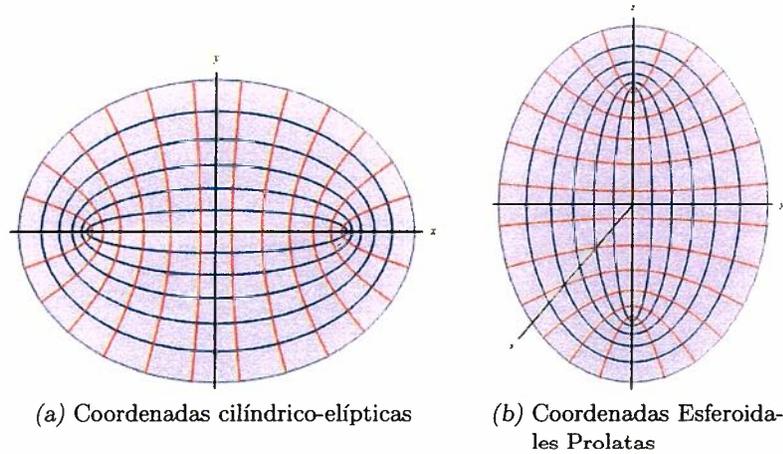


Fig. 2.1

Las ecuaciones de transformación son

$$x = R \sinh u \sin v \cos \varphi \quad (2.4.1a)$$

$$y = R \sinh u \sin v \sin \varphi \quad (2.4.1b)$$

$$z = R \cosh u \sin v \quad (2.4.1c)$$

donde R es la distancia del foco al origen y $2R$ es la separación entre los focos. El dominio de

¹ Sistemas de varias partículas donde dos de ellas están fijas en el espacio.

las coordenadas es

$$u \in [0, +\infty)$$

$$v \in [0, \pi]$$

$$\varphi \in [0, 2\pi]$$

Si se deja una coordenada constante y las otras dos se varían en todo el espacio, se obtienen las siguientes superficies:

(a) Para u constante se obtienen esferoides prolatos

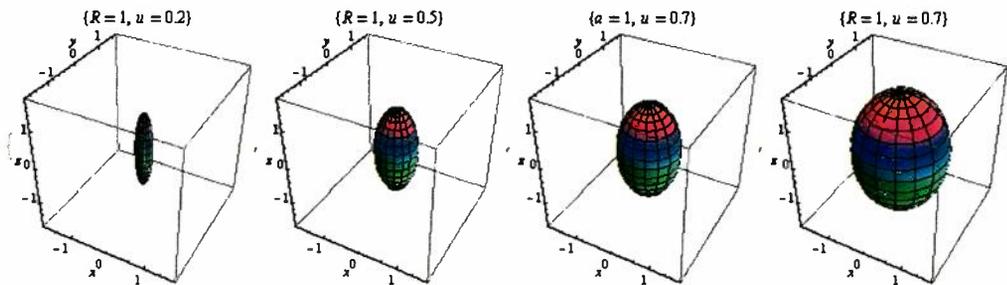


Fig. 2.2: Esferoides Prolatos

(b) Para v constante se obtienen hiperboloides

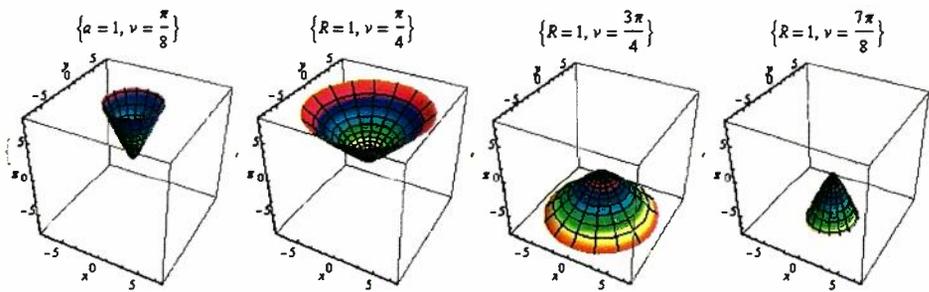


Fig. 2.3: Hiperboloides

(c) Para φ constante se obtienen semiplanos con canto en el eje z

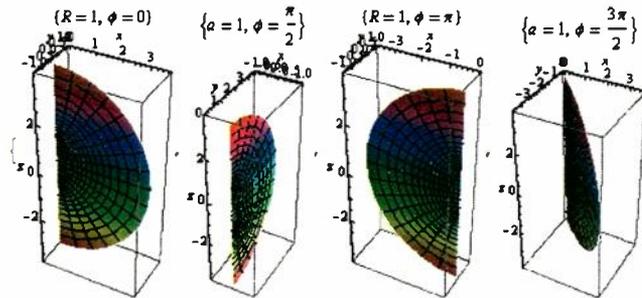


Fig. 2.4: Semiplanos

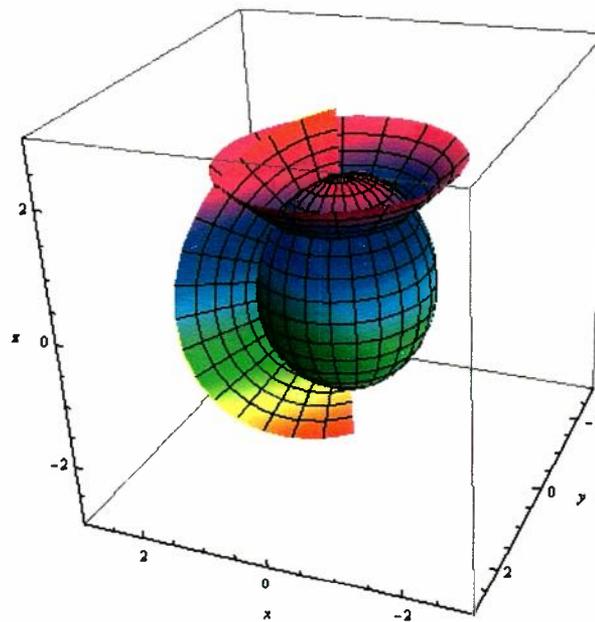


Fig. 2.5: La coordenada del punto se encuentra en la intersección de las 3 superficies

Las distancias de un punto a cada uno de los centros, que llamaremos r_1 y r_2 , donde r_1 es la distancia del punto al punto focal izquierdo y r_2 al punto focal derecho (ver figura 2.6), se obtienen de la siguiente manera.

De la figura 2.6 vemos que

$$r_1^2 = (R + z)^2 + x^2$$

$$r_2^2 = (R - z)^2 + x^2$$

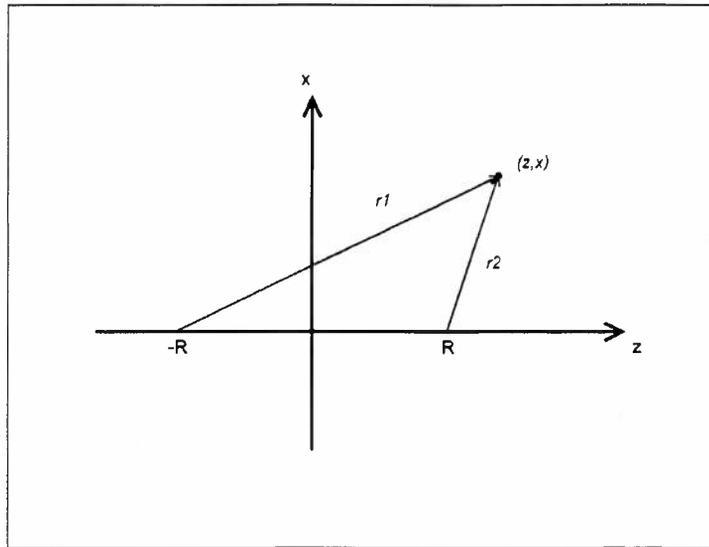


Fig. 2.6: Esquema

usando las ecuaciones de transformación, se encuentra

$$r_1 = R(\cosh u + \cos v) \tag{2.4.2}$$

$$r_2 = R(\cosh u - \cos v) \tag{2.4.3}$$

sumando las ecuaciones 2.4.2 y 2.4.3 y resolviendo para $\cosh u$, y restando las ecuaciones y resolviendo para $\cos v$ obtenemos

$$\frac{r_1 + r_2}{2R} = \cosh u$$

$$\frac{r_1 - r_2}{2R} = \cos v$$

vemos que u es función de la suma de las distancias a los dos centros y v es función de la diferencia de las distancias a los dos centros. Al mismo tiempo resulta práctico hacer los siguientes cambios de variables

$$\xi = \cosh u \tag{2.4.4}$$

$$\eta = \cos v$$

con esto

$$\begin{aligned}\frac{r_1 + r_2}{2R} &= \xi \\ \frac{r_1 - r_2}{2R} &= \eta\end{aligned}$$

los dominios de las nuevas coordenadas son:

$$\begin{aligned}\xi &\in [1, +\infty) \\ \eta &\in [-1, 1] \\ \varphi &\in [0, 2\pi]\end{aligned}$$

la distancia del punto a los focos queda:

$$\begin{aligned}r_1 &= R(\xi + \eta) \\ r_2 &= R(\xi - \eta)\end{aligned}\tag{2.4.5}$$

El operador laplaciano en estas coordenadas toma la forma

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{1}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi}(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta}(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]\end{aligned}\tag{2.4.6}$$

y el diferencial de volumen:

$$dv = R^3(\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi\tag{2.4.7}$$

2.5. Unidades Atómicas de Hartree

Las unidades atómicas son el sistema de unidades naturales más conveniente para cálculos de física molecular; éstas se obtienen de manera natural al hacer algunos cambios de variable en la ecuación de Schrödinger.

Sea la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en la aproximación de Born-Oppenheimer para la molécula de hidrógeno¹

$$\begin{aligned}\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{r_{1a}} - \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{r_{1b}} - \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{r_{2a}} \right. \\ \left. - \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{r_{2b}} - \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{r_{12}} + \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{2R} \right] \Psi(r) = \frac{m_e}{\hbar^2} E \Psi(r)\end{aligned}\tag{2.5.1}$$

donde r_{ia} y r_i es el vector de posición del electrón i al núcleo a y al núcleo b , respectivamente; $r_1 - r_2$ es el vector de posición del electrón 1 al electrón 2 y $2R$ es la separación entre núcleos.

¹ Se omite la notación vectorial por simplicidad.

Se hace el cambio de variable $\rho = \frac{r}{a_0}$, donde a_0 es el radio de Bohr ($a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$), con esto la ecuación (2.5.1) queda

$$\left[-\frac{1}{2a_0^2} \nabla'^2_1 - \frac{1}{2a_0^2} \nabla'^2_2 - \frac{1}{a_0^2 \rho_{1a}} - \frac{1}{a_0^2 \rho_{1b}} - \frac{1}{a_0^2 \rho_{2a}} - \frac{1}{a_0^2 \rho_{2b}} + \frac{1}{a_0^2 |\rho_1 - \rho_2|} + \frac{1}{2a_0^2 R} \right] \Psi(\rho) = \frac{m_e}{\hbar^2} E \Psi(\rho)$$

multiplicando por a_0^2

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla'^2_1 - \frac{1}{2} \nabla'^2_2 - \frac{1}{\rho_{1a}} - \frac{1}{\rho_{1b}} - \frac{1}{\rho_{2a}} - \frac{1}{\rho_{2b}} + \frac{1}{|\rho_1 - \rho_2|} + \frac{1}{2R} \right] \Psi(\rho) = \frac{m_e a_0^2}{\hbar^2} E \Psi(\rho)$$

se procede con el cambio de variable $\varepsilon = E/\frac{\hbar^2}{m a_0^2}$ para obtener

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla'^2_1 - \frac{1}{2} \nabla'^2_2 - \frac{1}{\rho_{1a}} - \frac{1}{\rho_{1b}} - \frac{1}{\rho_{2a}} - \frac{1}{\rho_{2b}} + \frac{1}{|\rho_1 - \rho_2|} + \frac{1}{2R} \right] \Psi(\rho) = \varepsilon \Psi(\rho) \quad (2.5.2)$$

vemos que (2.5.2) tiene la misma estructura que (2.5.1), pero ahora las unidades de medición han sido escaladas. Por ejemplo, las unidades de longitud ahora están expresadas en términos del radio de Bohrⁱⁱ y las de energía en hartreesⁱⁱⁱ.

ⁱⁱ 1 radio de Bohr = $5.291772 \times 10^{-11} m$

ⁱⁱⁱ 1 hartree = $4.359744 \times 10^{-18} J = 27.21 eV$

3. MOLÉCULA DE HIDRÓGENO LIBRE

En este capítulo se describe la teoría que permite seleccionar adecuadamente la función de onda de prueba del sistema, se explica cómo se aplicó el método variacional a la molécula de hidrógeno libre y se muestran los resultados obtenidos.

Para comprobar la precisión del método variacional primero se calcularon algunas propiedades de la molécula de hidrógeno libre, tales como la energía del estado base, la distancia de enlace, frecuencia Raman, etc. las cuales cuentan con resultados numéricos muy precisos y con valores experimentales.

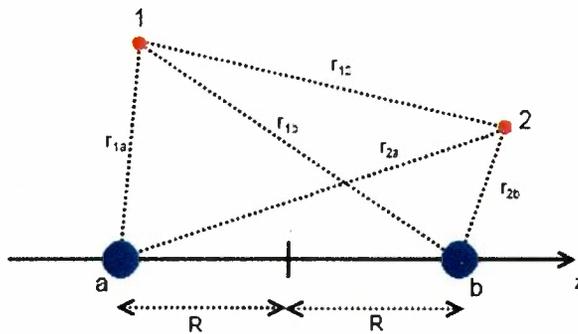


Fig. 3.1: Esquema de la molécula de hidrógeno libre

3.1. Selección de la Función de Onda de Prueba

Para la construcción de la función de onda de prueba, que represente el estado físico del sistema, se siguió la teoría del enlace de valencia; en dicha teoría se modela a la molécula como una estructura formada por átomos independientes pero ligados, despreciando todas las interacciones excepto las que ligan a los electrones. Las configuraciones que podrían formarse son: estructuras covalentes (cada núcleo ligado con un electrón) y estructuras iónicas (un núcleo con dos electrones y el otro núcleo sin electrones), pero la contribución de las estructuras iónicas es pequeña, por lo tanto se desprecia en la función de prueba.

Las estructuras covalentes que se pueden formar en la molécula de hidrógeno son:

- El electrón 1 se encuentra más cerca del núcleo a (por lo tanto está ligado a éste) y el electrón 2 más cerca del núcleo b (también ligados). Este estado es descrito como $\psi_a(1)\psi_b(2)$. Ver figura 3.1
- El electrón 2 se encuentra ligado al núcleo a y el electrón 1 ligado al núcleo b . Este estado es descrito como $\psi_a(2)\psi_b(1)$.

Como las dos estructuras son igualmente probables, la función de onda del sistema se propone como

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \quad (3.1.1)$$

La función de onda de prueba debe cumplir con las siguientes condiciones:

1. Debe ser finita en todo el espacio.
2. Debe ser continua y suave¹.
3. Debe ser cuadrado integrable, es decir $\int \Psi^* \Psi d\tau$ existe y es finito.
4. Debe formar un conjunto ortonormal, es decir $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$ ¹¹.
5. Debe satisfacer las condiciones de frontera específicas del sistema.

Tomando estas condiciones en cuenta se propone como función particular de prueba para el estado base de la molécula

$$\begin{aligned} \psi_a(i) &= \sqrt{A} e^{-\alpha r_{ia}} \\ \psi_b(i) &= \sqrt{A} e^{-\alpha r_{ib}} \end{aligned}$$

donde A es la constante de normalización, r_{ia} y r_{ib} es la distancia del electrón i al núcleo a y al núcleo b , respectivamente y α es el parámetro variacional a optimizar. Usando (2.4.5)

$$\psi_a(i) = \sqrt{A} e^{-\alpha R(\xi_i + \eta_i)} \quad (3.1.2a)$$

$$\psi_b(i) = \sqrt{A} e^{-\alpha R(\xi_i - \eta_i)} \quad (3.1.2b)$$

Nótese la independencia de la coordenada φ , correspondiente con la función de onda hidrogenoide para el estado base.

¹ Sus derivadas parciales también son continuas.

¹¹ Delta de Kronecker, donde $\delta_{ij} = \begin{cases} 1; & i = j \\ 0; & i \neq j \end{cases}$

3.2. Construcción del Hamiltoniano

Según se vió en la sección 2.2 la obtención del parámetro variacional requiere normalizar Ψ , calcular la energía del sistema y resolver el sistema de ecuaciones para el parámetro variacional óptimo de la función.

Para la energía del sistema se requiere el hamiltoniano del sistema, el cual en la aproximación de B-O y unidades de Hartree, es:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (3.2.1)$$

donde

$$\begin{aligned} \hat{T} &= -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 \\ \hat{V}_{en} &= -\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} \\ \hat{V}_{ee} &= \frac{1}{r_{12}} \\ \hat{V}_{nn} &= \frac{1}{2R} \end{aligned}$$

La energía del sistema es

$$E = \langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V_{en} \rangle + \langle V_{ee} \rangle + \langle V_{nn} \rangle \quad (3.2.2)$$

donde, para cualquier operador

$$\langle B \rangle = \langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle = \int \Psi \hat{B} \Psi \, d\tau$$

3.2.1. Constante de Normalización

Primero se calculó la constante de normalización A , considerando que la probabilidad de encontrar a las partículas en el espacio es 1.

$$1 = \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (3.2.3)$$

Desarrollando

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} [\langle \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2) | \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2) \rangle] \end{aligned}$$

Debido a que las coordenadas del electrón 1 son independientes y ortogonales de las del

electrón 2, es posible separar las integrales de la forma

$$1 = \frac{1}{2} \langle \psi_a(1) | \psi_a(1) \rangle \langle \psi_b(2) | \psi_b(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_a(1) | \psi_b(1) \rangle \langle \psi_b(2) | \psi_a(2) \rangle \\ + \frac{1}{2} \langle \psi_b(1) | \psi_a(1) \rangle \langle \psi_a(2) | \psi_b(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_b(1) | \psi_b(1) \rangle \langle \psi_a(2) | \psi_a(2) \rangle$$

El hecho de que se estén tomando en cuenta sólo las estructuras covalentes, conlleva que la probabilidad de encontrar una partícula ligada al núcleo a es la misma de encontrar a la otra partícula ligada al núcleo b , por lo que se cumple

$$\begin{aligned} \langle \psi_a(1) | \psi_a(1) \rangle &= \langle \psi_b(2) | \psi_b(2) \rangle \\ &= \langle \psi_b(1) | \psi_b(1) \rangle \\ &= \langle \psi_a(2) | \psi_a(2) \rangle \end{aligned}$$

usando esto, el desarrollo puede ser escrito como

$$1 = [\langle \psi_a | \psi_a \rangle]^2 + [\langle \psi_b | \psi_a \rangle]^2 \quad (3.2.4)$$

denotando

$$I_1 = \frac{1}{A} \langle \psi_a | \psi_a \rangle \quad (3.2.5)$$

$$I_2 = \frac{1}{A} \langle \psi_b | \psi_a \rangle \quad (3.2.6)$$

con lo que

$$\boxed{A^2 = \frac{1}{I_1^2 + I_2^2}} \quad (3.2.7)$$

de manera más explícita, tenemos que

$$I_1 = \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} R^3(\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi$$

$$\boxed{I_1 = 2\pi R^3 \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi^2 - \eta^2) d\eta d\xi} \quad (3.2.8)$$

$$I_2 = \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\alpha R\xi} R^3(\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi$$

$$\boxed{I_2 = 2\pi R^3 \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\eta d\xi} \quad (3.2.9)$$

3.2.2. Energía Cinética

El valor esperado de la energía cinética de uno –cualquiera– de los electrones es

$$\begin{aligned}\langle T_i \rangle &= \langle \Psi | \hat{T}_i | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\langle \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \right\rangle\end{aligned}$$

que desarrollado de manera similiar a como se hizo en la constante de normalización puede ser escrito de la forma

$$\langle T_i \rangle = \langle \psi_a(i) | \psi_a(i) \rangle \left\langle \psi_a(i) \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_a(i) \right\rangle + \langle \psi_b(i) | \psi_a(i) \rangle \left\langle \psi_b(i) \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_a(i) \right\rangle \quad (3.2.10)$$

usando las ecuaciones (3.2.5) y (3.2.6)

$$\langle T_i \rangle = AI_1 \left\langle \psi_a(i) \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_a(i) \right\rangle + AI_2 \left\langle \psi_b(i) \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_a(i) \right\rangle \quad (3.2.11)$$

Para calcular $-\frac{1}{2}\nabla^2|\psi_a(i)\rangle$, se usa la ecuación (2.4.6). Debido a que la función de onda es independiente de φ , se tiene que $\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi_a = 0$.

Se procede a calcular la derivada con respecto de ξ

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial\xi}\psi_a &= \frac{\partial}{\partial\xi} \left(\sqrt{A}e^{-\alpha R(\xi+\eta)} \right) = -\alpha R\sqrt{A}e^{-\alpha R(\xi+\eta)} \\ &= -\alpha R\psi_a\end{aligned}$$

con lo que la parte correspondiente a ξ queda

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial\xi} \psi_a \right] &= 2\xi \frac{\partial}{\partial\xi} \psi_a + (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial\xi} \left(\frac{\partial}{\partial\xi} \psi_a \right) \\ &= -2\alpha R\xi\psi_a + (\xi^2 - 1) (-\alpha R) \frac{\partial}{\partial\xi} \psi_a \\ &= -2\alpha R\xi\psi_a + (\xi^2 - 1) (\alpha R)^2 \psi_a\end{aligned}$$

Por otro lado, la derivada respecto a η es:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial\eta}\psi_a &= \frac{\partial}{\partial\eta} \left(\sqrt{A}e^{-\alpha R(\xi+\eta)} \right) = -\alpha R e^{-\alpha R(\xi+\eta)} \\ &= -\alpha R\psi_a\end{aligned}$$

la parte de η es

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \psi_a \right] &= -2\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \psi_a + (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial}{\partial \eta} \psi_a \right) \\ &= -2\alpha R \eta \psi_a + (1 - \eta^2) (-\alpha R) \frac{\partial}{\partial \eta} \psi_a \\ &= -2\alpha R \eta \psi_a + (1 - \eta^2) (\alpha R)^2 \psi_a \end{aligned}$$

con esto el ket queda

$$\begin{aligned} |-\frac{1}{2}\nabla^2|\psi_a\rangle &= |-\frac{1}{2R^2(\xi^2 - \eta^2)} [-2\alpha R\xi + \alpha^2 R^2(\xi^2 - 1) + 2\alpha R\eta + \alpha^2 R^2(1 - \eta^2)] |\psi_a\rangle \\ &= |-\frac{1}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} [-2\alpha R(\xi - \eta) + \alpha^2 R^2(\xi^2 - \eta^2)] |\psi_a\rangle \\ &= |\alpha \frac{1}{R(\xi + \eta)} - \frac{1}{2}\alpha^2 |\psi_a\rangle \end{aligned}$$

el primer término de la ecuación (3.2.11) queda

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_a(i) \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_a(i) \right\rangle &= -\frac{1}{2}\alpha^2 \langle \psi_a(i) | \psi_a(i) \rangle + \alpha \left\langle \psi_a(i) \left| \frac{1}{R(\xi + \eta)} \right| \psi_a(i) \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2}\alpha^2 AI_1 + \alpha AI_3 \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} I_3 &= \frac{1}{A} \left\langle \psi_a(i) \left| \frac{1}{R(\xi + \eta)} \right| \psi_a(i) \right\rangle \\ &= \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{1}{R(\xi + \eta)} e^{-2\alpha R(\xi + \eta)} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi \end{aligned}$$

$$\boxed{I_3 = 2\pi R^2 \int_1^\infty \int_{-1}^1 (\xi - \eta) e^{-2\alpha R(\xi + \eta)} d\eta d\xi} \quad (3.2.12)$$

El segundo término de la ecuación (3.2.11) es

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_b(i) \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_a(i) \right\rangle &= -\frac{1}{2}\alpha^2 \langle \psi_b(i) | \psi_a(i) \rangle + \alpha \left\langle \psi_b(i) \left| \frac{1}{R(\xi + \eta)} \right| \psi_a(i) \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2}\alpha^2 AI_2 + \alpha AI_4 \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} I_4 &= \frac{1}{A} \left\langle \psi_b(i) \left| \frac{1}{R(\xi + \eta)} \right| \psi_a(i) \right\rangle \\ &= \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{1}{R(\xi + \eta)} e^{-2\alpha R(\xi)} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi \end{aligned}$$

$$I_4 = 2\pi R^2 \int_1^\infty \int_{-1}^1 (\xi - \eta) e^{-2\alpha R(\xi)} d\eta d\xi \quad (3.2.13)$$

por lo que la energía cinética promedio del i -ésimo electrón es

$$\begin{aligned} \langle T_i \rangle &= A \left[I_1 \left(-\frac{1}{2} \alpha^2 A I_1 + \alpha A I_3 \right) + I_2 \left(-\frac{1}{2} \alpha^2 A I_2 + \alpha A I_4 \right) \right] \\ &= -\frac{1}{2} \alpha A^2 (I_1^2 + I_2^2) + \alpha A^2 (I_1 I_3 + I_2 I_4) \end{aligned}$$

usando (3.2.7)

$$\langle T_i \rangle = -\frac{1}{2} \alpha^2 + \alpha A^2 (I_1 I_3 + I_2 I_4)$$

Como hay dos electrones, el valor esperado de la energía cinética total es

$$\langle T \rangle = 2 \langle T_i \rangle$$

$$\langle T \rangle = -\alpha^2 + 2\alpha A^2 (I_1 I_3 + I_2 I_4) \quad (3.2.14)$$

3.2.3. Energía Potencial Atractiva

El valor esperado de la energía potencial atractiva es de la forma

$$\begin{aligned} \langle V_{en} \rangle &= -\langle \Psi | \hat{V}_a | \Psi \rangle = -\left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} \right| \Psi \right\rangle \\ &= -\left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} \right| \Psi \right\rangle \\ &= -\left\langle \Psi \left| \frac{1}{R(\xi_1 + \eta_1)} + \frac{1}{R(\xi_1 - \eta_1)} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \frac{1}{R(\xi_2 + \eta_2)} + \frac{1}{R(\xi_2 - \eta_2)} \right| \Psi \right\rangle \\ &= -\frac{2}{R} \left\langle \Psi \left| \frac{\xi_1}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \right| \Psi \right\rangle - \frac{2}{R} \left\langle \Psi \left| \frac{\xi_2}{\xi_2^2 - \eta_2^2} \right| \Psi \right\rangle \end{aligned} \quad (3.2.15)$$

debido a que Ψ es simétrica ante el intercambio $1 \rightarrow 2$

$$\left\langle \Psi \left| \frac{\xi_1}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \right| \Psi \right\rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{\xi_2}{\xi_2^2 - \eta_2^2} \right| \Psi \right\rangle \quad (3.2.16)$$

por lo el valor esperado de la energía potencial atractiva se reduce a

$$\langle V_{en} \rangle = -\frac{4}{R} \left\langle \Psi \left| \frac{\xi_1}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \right| \Psi \right\rangle \quad (3.2.17)$$

desarrollando (3.2.17)

$$\begin{aligned} \langle V_{en} \rangle = & -\frac{4}{R} \left[\frac{1}{2} \langle \psi_b(2) | \psi_b(2) \rangle \left\langle \psi_a(1) \left| \frac{\xi_1}{\xi_2^2 - \eta_1^2} \right| \psi_a(1) \right\rangle \right. \\ & + \langle \psi_b(2) | \psi_a(2) \rangle \left\langle \psi_b(1) \left| \frac{\xi_1}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \right| \psi_a(1) \right\rangle \\ & \left. + \frac{1}{2} \langle \psi_a(2) | \psi_a(2) \rangle \left\langle \psi_b(1) \left| \frac{\xi_1}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \right| \psi_b(1) \right\rangle \right] \end{aligned}$$

que usando de nuevo la simetría de la función, se reduce a

$$\begin{aligned} \langle V_{en} \rangle = & -\frac{4}{R} \left[\langle \psi_b(2) | \psi_b(2) \rangle \left\langle \psi_a(1) \left| \frac{\xi_1}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \right| \psi_a(1) \right\rangle \right. \\ & \left. - \langle \psi_b(2) | \psi_a(2) \rangle \left\langle \psi_b(1) \left| \frac{\xi_1}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \right| \psi_a(1) \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (3.2.18)$$

podemos reescribirla de la forma

$$\boxed{\langle V_{en} \rangle = -\frac{4A^2}{R} [I_1 I_5 + I_2 I_6]} \quad (3.2.19)$$

donde

$$\begin{aligned} I_5 = & \frac{1}{A} \left\langle \psi_a(i) \left| \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} \right| \psi_a(i) \right\rangle \\ = & \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi \end{aligned}$$

$$\boxed{I_5 = 2\pi R^3 \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} \xi d\eta d\xi} \quad (3.2.20)$$

y

$$\begin{aligned} I_6 = & \frac{1}{A} \left\langle \psi_b(i) \left| \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} \right| \psi_a(i) \right\rangle \\ = & \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} e^{-2\alpha R\xi} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi \end{aligned}$$

$$\boxed{I_6 = 2\pi R^3 \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\xi} \xi d\eta d\xi} \quad (3.2.21)$$

3.2.4. Energía Potencial Repulsiva entre Núcleos

Debido a que Ψ depende paraméricamente de R , el valor esperado de la energía potencial repulsiva entre los núcleos es simplemente

$$\begin{aligned}\langle V_{NN} \rangle &= \langle \Psi | \hat{V}_{nn} | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{1}{2R} \right| \Psi \right\rangle \\ &= \frac{1}{2R} \langle \Psi | \Psi \rangle\end{aligned}$$

Usando la ecuación(3.2.3)

$$\boxed{\langle V_{nn} \rangle = \frac{1}{2R}} \quad (3.2.22)$$

3.2.5. Energía Potencial Repulsiva entre Electrones

El valor esperado de la energía potencial repulsiva entre los electrones es

$$\begin{aligned}\langle V_{ee} \rangle &= \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle \\ &= \left\langle \psi_a(1)\psi_a(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_b(2)\psi_b(2) \right\rangle + \left\langle \psi_a(1)\psi_b(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_a(2)\psi_b(2) \right\rangle \\ \langle V_{ee} \rangle &= \left\langle \psi_a^2(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_b^2(2) \right\rangle + \left\langle \psi_a(1)\psi_b(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_a(2)\psi_b(2) \right\rangle\end{aligned} \quad (3.2.23)$$

De [12] se obtiene la forma de $1/r_{12}$, que es

$$\begin{aligned}\frac{1}{r_{12}} &= \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_{m=0}^{\infty} \epsilon_m i^m \left[\frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^2 \cos [m(\varphi_1 - \varphi_2)] \cdot \\ &\quad \cdot P_l^m(\eta_1) P_l^m(\eta_2) f_l(\xi_1, \xi_2)\end{aligned} \quad (3.2.24)$$

donde ϵ_m es el factor de Neumann¹ y

$$f_l(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} P_l^m(\xi_2) Q_l^m(\xi_1) & ; \xi_1 > \xi_2 \\ P_l^m(\xi_1) Q_l^m(\xi_2) & ; \xi_1 < \xi_2 \end{cases}$$

donde $P_l^m(x)$ es la función asociada de Legendre de primer tipo y $Q_l^m(x)$ es la función de Legendre de segundo tipo.

¹ $\epsilon_m = \begin{cases} 1; & m = 0 \\ 2; & m = 1, 2, 3, \dots \end{cases}$

Por lo que el primer término de la ecuación (3.2.23)

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \psi_a^2(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_b^2(2) \right\rangle \\
 &= \frac{A^2}{R} \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\alpha R(\xi_1 + \eta_1)} e^{-2\alpha R(\xi_2 - \eta_2)} \cdot \\
 & \cdot \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_{m=0}^{\infty} \epsilon_m i^m \left[\frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^2 \cos [m(\varphi_1 - \varphi_2)] \cdot \\
 & \cdot P_l^m(\eta_1) P_l^m(\eta_2) f_l(\xi_1, \xi_2) R^3(\xi_1^2 - \eta_1^2) \\
 & \cdot R^3(\xi_2^2 - \eta_2^2) d\xi_1 d\eta_1 d\varphi_1 d\xi_2 d\eta_2 d\varphi_2
 \end{aligned} \tag{3.2.25}$$

Pero, debido a la ortogonalidad del coseno

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos m[(\varphi_1 - \varphi_2)] d\varphi_1 d\varphi_2 \begin{cases} 4\pi^2 & ; m = 0 \\ 0 & ; m \neq 0 \end{cases} \tag{3.2.26}$$

utilizando la ecuación (3.2.26) en la ecuación (3.2.25) y desarrollando se obtiene

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \psi_a(1)\psi_a(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_b(2)\psi_b(2) \right\rangle \\
 &= 4\pi^2 A^2 R^5 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_1^\infty \int_1^\infty e^{-2\alpha R\xi_1} e^{-2\alpha R\xi_2} f_l(\xi_1, \xi_2) \cdot \\
 & \cdot \left[\xi_1^2 \xi_2^2 \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\eta_1} P_l(\eta_1) d\eta_1 \int_{-1}^1 e^{2\alpha R\eta_2} P_l(\eta_2) d\eta_2 \right. \\
 & - \xi_1^2 \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\eta_1} P_l(\eta_1) d\eta_1 \int_{-1}^1 \eta_2^2 e^{2\alpha R\eta_2} P_l(\eta_2) d\eta_2 \\
 & - \xi_2^2 \int_{-1}^1 \eta_1^2 e^{-2\alpha R\eta_1} P_l(\eta_1) d\eta_1 \int_{-1}^1 e^{2\alpha R\eta_2} P_l(\eta_2) d\eta_2 \\
 & \left. + \int_{-1}^1 \eta_1^2 e^{-2\alpha R\eta_1} P_l(\eta_1) d\eta_1 \int_{-1}^1 \eta_2^2 e^{2\alpha R\eta_2} P_l(\eta_2) d\eta_2 \right] d\xi_1 d\xi_2
 \end{aligned} \tag{3.2.27}$$

Denotando las integrales como se hizo en [13]

$$\int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\eta} P_l(\eta) d\eta = 2i^l j_l(2i\alpha R) \equiv \mu_0 \tag{3.2.28}$$

$$\begin{aligned}
 \int_{-1}^1 \eta^2 e^{-2\alpha R \eta} P_l(\eta) d\eta &= \frac{2(l+1)(l+2)}{(2l+1)(2l+3)} i^{l+2} j_{l+2}(2i\alpha R) \\
 &+ 2 \frac{2l^2 + 2l - 1}{(2l-1)(2l+3)} i^l j_l(2i\alpha R) \\
 &+ 2 \frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+3) i^{l-2} j_{l-2}(2i\alpha R)} \\
 &\equiv \mu_2
 \end{aligned} \tag{3.2.29}$$

donde $j_l(x)$ es la función de Bessel.

La función de Bessel cumple con la siguiente relación

$$j_{-n}(x) = (-1)^n j_n(x) \tag{3.2.30}$$

por lo que

$$\int_{-1}^1 e^{2\alpha R \eta} P_l(\eta) d\eta = (-1)^l \mu_0 \tag{3.2.31}$$

$$\int_{-1}^1 \eta^2 e^{2\alpha R \eta} P_l(\eta) d\eta = (-1)^l \mu_2 \tag{3.2.32}$$

con lo que la ecuación (3.2.27) se reduce a

$$\begin{aligned}
 &\left\langle \psi_a(1)\psi_a(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_b(2)\psi_b(2) \right\rangle \\
 &= 4\pi^2 A^2 R^5 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (-1)^l \int_1^{\infty} \int_1^{\infty} e^{-2\alpha R \xi_1} e^{-2\alpha R \xi_2} f_l(\xi_1, \xi_2) \cdot \\
 &\quad \cdot [\mu_0^2 \xi_1^2 \xi_2^2 - \mu_0 \mu_2 (\xi_1^2 + \xi_2^2) + \mu_2^2] d\xi_1 d\xi_2
 \end{aligned} \tag{3.2.33}$$

Solo falta el segundo término de la ecuación (3.2.23), que de manera similar queda

$$\begin{aligned}
 &\left\langle \psi_a(1)\psi_b(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_a(2)\psi_b(2) \right\rangle \\
 &= 4\pi^2 A^2 R^5 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_1^{\infty} \int_1^{\infty} e^{-2\alpha R \xi_1} e^{-2\alpha R \xi_2} f_l(\xi_1, \xi_2) \cdot \\
 &\quad \cdot \left[\xi_1^2 \xi_2^2 \int_{-1}^1 P_l(\eta_1) d\eta_1 \int_{-1}^1 P_l(\eta_2) d\eta_2 - \xi_1^2 \int_{-1}^1 P_l(\eta_1) d\eta_1 \int_{-1}^1 \eta_2^2 P_l(\eta_2) d\eta_2 \right. \\
 &\quad \left. - \xi_2^2 \int_{-1}^1 \eta_1^2 P_l(\eta_1) d\eta_1 \int_{-1}^1 P_l(\eta_2) d\eta_2 + \int_{-1}^1 \eta_1^2 P_l(\eta_1) d\eta_1 \int_{-1}^1 \eta_2^2 P_l(\eta_2) d\eta_2 \right] d\xi_1 d\xi_2
 \end{aligned} \tag{3.2.34}$$

pero los polinomios de Legendre cumplen con

$$\int_{-1}^1 P_m(x) P_n(x) dx = \frac{2}{2n+1} \delta_{mn} \tag{3.2.35}$$

por lo que

$$\int_{-1}^1 P_l(\eta) d\eta = 2\delta_{l0} \quad (3.2.36)$$

$$\int_{-1}^1 \eta^2 P_l(\eta) d\eta = \frac{4}{15}\delta_{l2} + \frac{2}{3}\delta_{l0} \quad (3.2.37)$$

Al utilizar las ecuaciones (3.2.36) y (3.2.37) en la ecuación (3.2.34), se puede reescribir de la forma

$$\begin{aligned} & \left\langle \psi_a(1)\psi_b(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_a(2)\psi_b(2) \right\rangle \\ &= \frac{16}{9}\pi^2 A^2 R^5 \left[\int_1^\infty \int_1^\infty e^{-2\alpha R\xi_1} e^{-2\alpha R\xi_2} f_0(\xi_1, \xi_2) [9\xi_1^2 \xi_2^2 - 3(\xi_1^2 + \xi_2^2) + 1] d\xi_1 d\xi_2 \right. \\ & \quad \left. + \frac{4}{5} \int_1^\infty \int_1^\infty e^{-2\alpha R\xi_1} e^{-2\alpha R\xi_2} f_2(\xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2 \right] \end{aligned} \quad (3.2.38)$$

Con lo que el valor esperado de la energía potencial repulsiva entre electrones es:

$$\langle V_{ee} \rangle = 4\pi^2 R^5 A^2 I_7 + \frac{16}{9}\pi^2 R^5 A^2 I_8 \quad (3.2.39)$$

donde

$$\begin{aligned} I_7 = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(-1)^l \int_1^\infty \int_1^\infty e^{-2\alpha R\xi_1} e^{-2\alpha R\xi_2} f_l(\xi_1, \xi_2) \cdot \\ \cdot [\mu_0^2 \xi_1^2 \xi_2^2 - \mu_0 \mu_2 (\xi_1^2 + \xi_2^2) + \mu_2^2] d\xi_1 d\xi_2 \end{aligned} \quad (3.2.40)$$

y

$$\begin{aligned} I_8 = \int_1^\infty \int_1^\infty e^{-2\alpha R\xi_1} e^{-2\alpha R\xi_2} f_0(\xi_1, \xi_2) [9\xi_1^2 \xi_2^2 - 3(\xi_1^2 + \xi_2^2) + 1] d\xi_1 d\xi_2 \\ + \frac{4}{5} \int_1^\infty \int_1^\infty e^{-2\alpha R\xi_1} e^{-2\alpha R\xi_2} f_2(\xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2 \end{aligned} \quad (3.2.41)$$

Con las definiciones anteriores se tiene construido el Hamiltoniano del sistema, con el cual se puede optimizar α para encontrar el valor de la energía mínima para cada R y después la energía mínima global para todas las R .

3.3. Parámetros de Dunham

Para tomar en cuenta el movimiento nuclear de la molécula y su contribución a la energía total, para un estado electrónico dado tal como el estado base calculado, se deben determinar las pequeñas vibraciones de la molécula respecto a la distancia nuclear de equilibrio, así como su rotación alrededor de sus ejes de simetría. Para ello, la curva de energía obtenida puede

desarrollarse en una serie de potencias de la distancia respecto al mínimo. Para vibraciones muy pequeñas la aproximación es armónica; para vibraciones de mayor elongación la aproximación es anarmónica. Este desarrollo de potencias de la curva de energía hasta una aproximación de cuarto orden conduce al potencial de Dunham [5]

$$V = a_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2) \quad (3.3.1)$$

a partir del cual se determinan las constantes de fuerza vibracionales.

Se hizo un ajuste de cuarto orden alrededor del mínimo de la forma

$$E(x) = A + B_1 x + B_2 x^2 + B_3 x^3 + B_4 x^4 \quad (3.3.2)$$

Para ajustar la aproximación de cuarto orden al potencial de Dunham, se realizó el siguiente cambio de variable

$$x = (\eta + 1)x_{min} \quad (3.3.3)$$

donde x_{min} es la distancia entre núcleo correspondiente a la energía mínima del sistema.

Sustituyendo las ecuaciones (3.3.3) en (3.3.1) y desarrollando, se obtiene

$$\begin{aligned} E(\eta) = & (A + B_1 x_{min} + B_2 x_{min}^2 + B_3 x_{min}^3 + B_4 x_{min}^4) \\ & + (B_1 x_{min} + 2B_2 x_{min}^2 + 3B_3 x_{min}^3 + 4B_4 x_{min}^4) \eta \\ & + (B_2 x_{min}^2 + 3B_3 x_{min}^3 + 4B_4 x_{min}^4) \eta^2 \\ & + (B_3 x_{min}^3 + 6B_4 x_{min}^4) \eta^3 \\ & + (B_4 x_{min}^4) \eta^4 \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

lo que está dentro del primer paréntesis lo reconocemos como $E(x_{min})$, lo del segundo paréntesis $E'(x_{min}) \cdot x_{min}$ –el cual es cero ya que $E(x_{min})$ es un mínimo– y los demás términos los podemos reacomodar de la forma

$$E(\eta) = E(x_{min}) + a_0 \eta^2 (1 + a_1 \eta + a_2 \eta^2) \quad (3.3.5)$$

donde

$$a_0 = (B_2 + 3B_3 x_{min} + 6B_4 x_{min}^2) \quad (3.3.6a)$$

$$a_1 = \frac{B_3 x_{min} + 4B_4 x_{min}^2}{B_2 + 3B_3 x_{min} + 6B_4 x_{min}^2} \quad (3.3.6b)$$

$$a_2 = \frac{B_4 x_{min}^2}{B_2 + 3B_3 x_{min} + 6B_4 x_{min}^2} \quad (3.3.6c)$$

donde a_0 , a_1 y a_2 son los parámetros de Dunham. El potencial de Dunham queda como

$$V(\eta) = E(\eta) - E(x_{min}) \quad (3.3.7)$$

Con los parámetros de Dunham podemos obtener la constante rotacional B_e , la frecuencia vibracional ω_e , la constante de anarmonicidad $\omega_e x_e$ y la frecuencia Raman ω_R , las cuales se definen, según[14], como

$$B_e = 119.539672(2R_{min})^{-2}(cm^{-1}) \quad (3.3.8a)$$

$$\omega_e = (4a_0 B_e)^{\frac{1}{2}}(468.481)(cm^{-1}) \quad (3.3.8b)$$

$$\omega_e x_e = 4.998084965[45a_1^2 - 36a_2](2R_{min})^{-2}(cm^{-1}) \quad (3.3.8c)$$

$$\omega_R = \omega_e - 2\omega_e x_e \quad (3.3.8d)$$

3.4. Polarizabilidad y Momento Cuadrupolar

Las otras propiedades que se calcularon son la polarizabilidad y el momento cuadrupolar. Siguiendo la aproximación de Kirkwood para moléculas diatómicas[15], las componentes de la polarizabilidad paralela y perpendicular, respectivamente, son

$$\alpha_{\parallel} = 8 [\langle z^2 \rangle + \langle z_1 z_2 \rangle]^2 \quad (3.4.1a)$$

$$\alpha_{\perp} = 8 [\langle x^2 \rangle + \langle x_1 x_2 \rangle]^2 \quad (3.4.1b)$$

donde z_i y x_i denota la coordenada z y la coordenada x del i -ésimo electrón, respectivamente. Además $\langle z^2 \rangle$ y $\langle x^2 \rangle$ es el valor esperado de la coordenada z al cuadrado y x al cuadrado, respectivamente, de cualquiera de los dos electrones.

La polarizabilidad promedio y la anisotropía se definen como

$$\alpha = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3} \quad (3.4.2a)$$

$$\kappa = \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{3\alpha} \quad (3.4.2b)$$

y el momento cuadrupolar para la molécula de hidrógeno es

$$\Theta = 4R^2 - 4 [\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle] \quad (3.4.2c)$$

Para el cálculo de α_{\parallel} se necesita $\langle z^2 \rangle$,

$$\begin{aligned} \langle z_i^2 \rangle &= \langle \Psi | z_i^2 | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \psi_a(i)\psi_b(j) | z_i^2 | \psi_a(i)\psi_b(j) \rangle \\ &\quad + \langle \psi_a(i)\psi_b(j) | z_i^2 | \psi_a(j)\psi_b(i) \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \langle \psi_a(j)\psi_b(i) | z_i^2 | \psi_a(j)\psi_b(i) \rangle \end{aligned} \quad (3.4.3)$$

de nuevo debido a las propiedades del sistema, se reduce a

$$\begin{aligned} \langle z_i^2 \rangle &= \langle \psi_a(j) \psi_a(j) \rangle \langle \psi_a(i) | z_i^2 | \psi_a(i) \rangle \\ &+ \langle \psi_b(j) \psi_a(j) \rangle \langle \psi_a(i) | z_i^2 | \psi_b(i) \rangle \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

usando las ecuaciones (3.2.5) y (3.2.6)

$$\langle z_i^2 \rangle = A^2 (I_1 I_9 + I_2 I_{10}) \quad (3.4.5)$$

al usar las ecuaciones (2.4.1c) y (2.4.4) $z_i = R\xi_i\eta_i$ las integrales quedan

$$\begin{aligned} I_9 &= \frac{1}{A} \langle \psi_a(i) | z_i^2 | \psi_a(i) \rangle \\ &= \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} R^2 \xi^2 \eta^2 R^3 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \end{aligned} \quad (3.4.6)$$

$$\boxed{I_9 = 2\pi R^5 \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} \xi^2 \eta^2 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta} \quad (3.4.7)$$

y

$$\begin{aligned} I_{10} &= \frac{1}{A} \langle \psi_b(i) | z_i^2 | \psi_a(i) \rangle \\ &= \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} R^2 \xi^2 \eta^2 R^3 e^{-2\alpha R\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \end{aligned} \quad (3.4.8)$$

$$\boxed{I_{10} = 2\pi R^5 \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\xi} \xi^2 \eta^2 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta} \quad (3.4.9)$$

Se procede con el valor esperado de $\langle z_1 z_2 \rangle$, el cual es

$$\begin{aligned} \langle z_1 z_2 \rangle &= \langle \Psi | z_1 z_2 | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \psi_a(1) \psi_b(2) | z_1 z_2 | \psi_a(1) \psi_b(2) \rangle \\ &+ \langle \psi_a(1) \psi_b(2) | z_1 z_2 | \psi_a(2) \psi_b(1) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \langle \psi_a(2) \psi_b(1) | z_1 z_2 | \psi_a(2) \psi_b(1) \rangle \end{aligned} \quad (3.4.10)$$

desarrollando la ecuación, se obtiene

$$\begin{aligned}
\langle z_1 z_2 \rangle &= \frac{1}{2} \langle \psi_a(1) | z_1 | \psi_a(1) \rangle \langle \psi_a(2) | z_2 | \psi_a(2) \rangle \\
&\quad + \langle \psi_a(1) | z_1 | \psi_b(1) \rangle \langle \psi_b(2) | z_2 | \psi_a(2) \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \langle \psi_a(2) | z_2 | \psi_a(2) \rangle \langle \psi_b(1) | z_1 | \psi_b(1) \rangle \\
&= \langle \psi_a(1) | z_1 | \psi_a(1) \rangle \langle \psi_b(2) | z_2 | \psi_b(2) \rangle \\
&\quad + \langle \psi_b(1) | z_1 | \psi_a(1) \rangle \langle \psi_b(2) | z_2 | \psi_a(2) \rangle \\
\langle z_1 z_2 \rangle &= \langle \psi_a(i) | z_i | \psi_a(i) \rangle^2 + \langle \psi_b(i) | z_i | \psi_a(i) \rangle^2
\end{aligned} \tag{3.4.11}$$

$$\langle z_1 z_2 \rangle = A^2 (I_{11}^2 + I_{12}^2) \tag{3.4.12}$$

donde

$$\begin{aligned}
I_{11} &= \frac{1}{A} \langle \psi_a(i) | z_i | \psi_a(i) \rangle \\
&= \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} R^2 \xi \eta R^3 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi
\end{aligned} \tag{3.4.13}$$

$$\boxed{I_{11} = 2\pi R^5 \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} \xi \eta (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta} \tag{3.4.14}$$

$$\begin{aligned}
I_{12} &= \frac{1}{A} \langle \psi_a(i) | z_i | \psi_a(i) \rangle \\
&= \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} R^2 \xi \eta R^3 e^{-2\alpha R\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi
\end{aligned} \tag{3.4.15}$$

$$\boxed{I_{12} = 2\pi R^5 \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\xi} \xi \eta (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta} \tag{3.4.16}$$

El valor esperado de x_i^2 , tomando en cuenta las simetrías, es

$$\begin{aligned}
\langle x_i^2 \rangle &= \langle \Psi | x_i^2 | \Psi \rangle \\
&= \langle \psi_a(j) \psi_a(j) \rangle \langle \psi_a(i) | x_i^2 | \psi_a(i) \rangle \\
&\quad + \langle \psi_b(j) \psi_a(j) \rangle \langle \psi_b(i) | x_i^2 | \psi_a(i) \rangle
\end{aligned} \tag{3.4.17}$$

$$\boxed{\langle x_i^2 \rangle = A^2 (I_1 I_{13} + I_2 I_{14})} \tag{3.4.18}$$

de las ecuaciones (2.4.1a) y (2.4.4), se obtiene que $x_i = R (\xi_i^2 - 1)^{1/2} (1 - \eta_i^2)^{1/2} \cos(\varphi_i)$, por lo

que las integrales son

$$\begin{aligned} I_{13} &= \frac{1}{A} \langle \psi_a(i) | x_i^2 | \psi_a(i) \rangle \\ &= \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} R^2(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) \cos^2(\varphi) R^3 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \end{aligned} \quad (3.4.19)$$

$$\boxed{I_{13} = \pi R^5 \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta} \quad (3.4.20)$$

y

$$\begin{aligned} I_{14} &= \frac{1}{A} \langle \psi_b(i) | x_i^2 | \psi_a(i) \rangle \\ &= \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} R^2(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) \cos^2(\varphi) R^3 e^{-2\alpha R\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \end{aligned} \quad (3.4.21)$$

$$\boxed{I_{14} = \pi R^5 \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\xi} (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta} \quad (3.4.22)$$

Por último

$$\begin{aligned} \langle x_1 x_2 \rangle &= \langle \Psi | x_1 x_2 | \Psi \rangle \\ &= \langle \psi_a(i) | x_i | \psi_a(i) \rangle \langle \psi_a(i) | x_i | \psi_a(i) \rangle \\ &\quad + \langle \psi_b(i) | x_i | \psi_a(i) \rangle \langle \psi_b(i) | x_i | \psi_a(i) \rangle \end{aligned} \quad (3.4.23)$$

$$\boxed{\langle x_1 x_2 \rangle = A^2 (I_{15}^2 + I_{16}^2)} \quad (3.4.24)$$

de las ecuaciones (2.4.1a) y (2.4.4), se tiene que $x_i = R (\xi_i^2 - 1)^{1/2} (1 - \eta_i^2)^{1/2} \cos(\varphi_i)$, con lo cual las integrales son

$$\begin{aligned} I_{15} &= \frac{1}{A} \langle \psi_a(i) | x_1 x_2 | \psi_a(i) \rangle \\ &= \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} R(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) \cos(\varphi) R^3 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \end{aligned} \quad (3.4.25)$$

pero

$$\int_0^{2\pi} \cos(\varphi) d\varphi = 0 \quad (3.4.26)$$

por lo tanto

$$\boxed{I_{15} = 0} \quad (3.4.27)$$

De igual manera

$$\begin{aligned} I_{16} &= \frac{1}{A} \langle \psi_a(i) | x_1 x_2 | \psi_a(i) \rangle \\ &= \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} R(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) \cos(\varphi) R^3 e^{-2\alpha R\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \end{aligned} \quad (3.4.28)$$

$$\boxed{I_{16} = 0} \quad (3.4.29)$$

por lo que

$$\langle x_1 x_2 \rangle = 0 \quad (3.4.30)$$

3.5. Resultados

Con el programa Mathematica se calcularon las integrales de manera numérica, con lo que se calculó el valor de la energía dependiente de α y R . Después se minimizó el valor de la energía con respecto de α . Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.2.

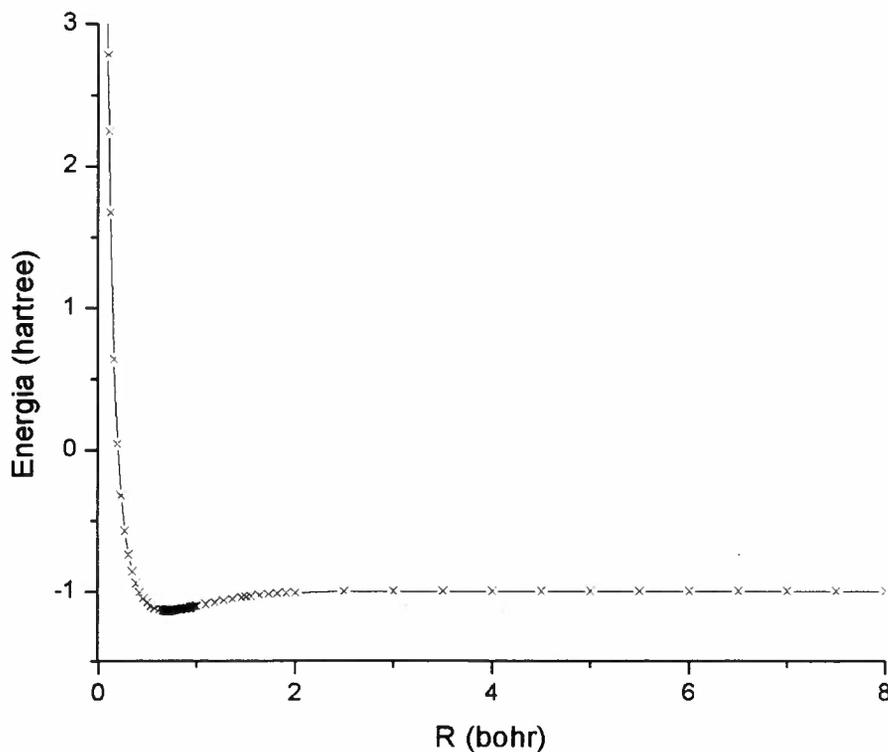


Fig. 3.2: Curva de energía

Se puede observar que para valores de R cercanos a cero la energía del sistema es muy grande, esto debido a la alta repulsión que hay entre núcleos, mientras R aumenta la energía decrece hasta llegar a un mínimo y empieza a crecer otra vez, lo cual sucede debido a que los átomos están muy separados y se necesita mucha energía para ligarlos, es decir prácticamente, en lugar de la molécula de hidrógeno tenemos dos átomos de hidrógeno separados.

Con el software Origin Pro 8 se hizo un ajuste de segundo orden alrededor del punto de R correspondiente a la energía mínima, con una separación del 5% para cada lado –con respecto a R – y sobre este ajuste se buscó el mínimo de energía. Se encontró un valor de energía mínima de -1.13908 Hartrees para una distancia de 0.709865 radios de Bohr.

En la tabla 3.1 se compara el resultado obtenido con resultados de otros autores [5, 6, 14], donde $2R$ es la distancia entre los núcleos, observando una buena correspondencia.

Tab. 3.1: Comparación de valores obtenidos

	Pang	LeSar	Cruz	Este Trabajo
$2R$	1.401	1.403	1.388	1.419
E	-1.1746	-1.1716	-1.1332	-1.1391

Después se hizo el ajuste de cuarto orden sobre la misma región y los cambios de variable para obtener los parámetros de Dunham y las constantes de fuerza vibracional, los cuales se muestran en comparación con los de los demás autores, en la tabla 3.2.

Tab. 3.2: Parámetros de Dunham y constantes de fuerza vibracional

	LeSar	Cruz	Este Trabajo
B_e	60.64	55	59.79
ω_e	4415	4703	4206
$\omega_e x_e$	138	64	146
ω_R	4139	4577	3914

Por último los valores de la polarizabilidad y el momento cuadrupolar se muestran en la tabla 3.3

Tab. 3.3: Polarizabilidad y momento cuadrupolar

	LeSar	Este Trabajo	Buckingham
α_{\perp}	3.617	4.652	4.743
α_{\parallel}	5.353	5.047	6.831
α	4.196	4.784	5.439
k	0.138	0.027	-
Θ	0.499	0.512	0.492

4. MOLÉCULA DE HIDRÓGENO CONFINADA

Para confinar a la molécula se le impone una barrera de potencial de la forma

$$V(\xi) = \begin{cases} \infty; & \xi = \xi_0; \\ 0; & \xi \neq \xi_0 \end{cases}$$

el cual puede verse como una caja esferoidal prolata impenetrable, definida por ξ_0 de tal manera que el eje mayor del esferoide coincide con el eje z y los focos del esferoide con los núcleos. El sistema sólo puede estar dentro de la caja sin poder salir. Se calcularon las propiedades de este nuevo sistema, dependiendo del tamaño de la caja, para compararlos con la contraparte libre y con resultados obtenidos por otros autores.

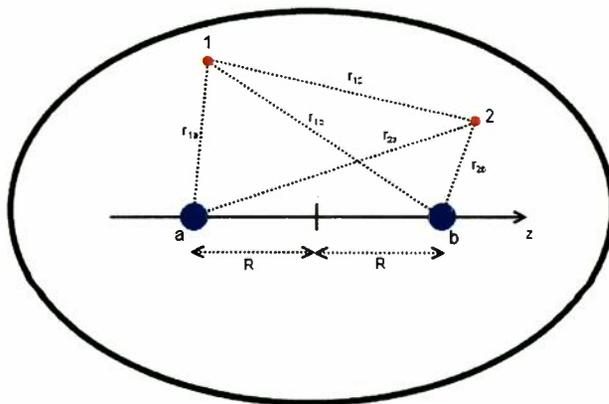


Fig. 4.1: Esquema de la molécula de hidrógeno confinada

4.1. Selección de la Función de Onda de Prueba

Debido a que el potencial de confinamiento no cambia la forma de las interacciones que se dan en el sistema, la función de onda de prueba es de la misma forma

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)] \quad (4.1.1)$$

pero ahora la función de onda particular debe cumplir con que sea cero para $\xi_i \geq \xi_0$, debido a que no pueden salir de la caja, por lo que la función particular toma la forma

$$\phi_a(i) = \sqrt{A} e^{-\alpha R(\xi_i + \eta_i)} \Xi(\xi_i) \quad (4.1.2a)$$

$$\phi_b(i) = \sqrt{A} e^{-\alpha R(\xi_i - \eta_i)} \Xi(\xi_i) \quad (4.1.2b)$$

donde $\Xi(\xi_i)$ es la función de corte, definida como

$$\Xi(\xi_i) = \begin{cases} (\xi_i - \xi_0); & \xi_i < \xi_0; \\ 0; & \xi_i \geq \xi_0 \end{cases} \quad (4.1.3)$$

4.2. Construcción del Hamiltoniano

El hamiltoniano del sistema dentro de la caja es el mismo, que en el caso libre, por lo que de nuevo

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_a \rangle + \langle \hat{V}_{ee} \rangle + \langle \hat{V}_{nn} \rangle \quad (4.2.1)$$

4.2.1. Constante de Normalización

El cálculo que llevó a la ecuación (3.2.4) es independiente de la forma de la función de onda, por lo que podemos usarla

$$1 = [\langle \phi_a | \phi_a \rangle]^2 + [\langle \phi_b | \phi_a \rangle]^2$$

definiendo

$$\tau_1 = \frac{1}{A} \langle \phi_a | \phi_a \rangle \quad (4.2.2)$$

$$\tau_2 = \frac{1}{A} \langle \phi_b | \phi_a \rangle \quad (4.2.3)$$

$$A^2 = \frac{1}{\tau_1^2 + \tau_2^2} \quad (4.2.4)$$

ahora las integrales son

$$\tau_1 = \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\alpha R(\xi + \eta)} \Xi^2 R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi$$

debido a la forma de la función Ξ , se separa la integral en dos partes

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_1 &= \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi - \xi_0)^2 R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi \\ &\quad + \int_{\xi_0}^{\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} \underbrace{(\xi - \xi_0)^2 R^3 (\xi^2 - \eta^2)}_0 d\varphi d\eta d\xi \end{aligned}$$

sólo sobrevive el primer término

$$\mathcal{T}_1 = \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi - \xi_0)^2 R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi$$

$$\boxed{\mathcal{T}_1 = 2\pi R^3 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi - \xi_0)^2 (\xi^2 - \eta^2) d\eta d\xi} \quad (4.2.5)$$

de manera similar la segunda integral es

$$\boxed{\mathcal{T}_2 = 2\pi R^3 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\xi} (\xi - \xi_0)^2 (\xi^2 - \eta^2) d\eta d\xi} \quad (4.2.6)$$

4.2.2. Energía Cinética

El cálculo para obtener la ecuación (3.2.10) también es independiente de la forma de la función de onda, por lo que el valor esperado de la energía cinética del i -ésimo electrón es

$$\begin{aligned} \langle T_i \rangle &= \langle \phi_a(i) | \phi_a(i) \rangle \left\langle \phi_a(i) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_a(i) \right\rangle + \langle \phi_b(i) | \phi_a(i) \rangle \left\langle \phi_b(i) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_a(i) \right\rangle \\ \langle T_i \rangle &= A \mathcal{T}_1 \left\langle \phi_a(i) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_a(i) \right\rangle + A \mathcal{T}_2 \left\langle \phi_b(i) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_a(i) \right\rangle \end{aligned} \quad (4.2.7)$$

Seguimos sin tener dependencia en $\varphi \rightarrow \frac{\partial}{\partial \varphi} \phi_a = 0$. La dependencia con respecto a η no cambió por lo que la parte correspondiente a η sigue siendo

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \phi_a \right] = -2\alpha R \eta \phi_a + (1 - \eta^2) (\alpha R)^2 \phi_a \quad (4.2.8)$$

pero la dependencia de la función con ξ si cambió, ahora la derivada con respecto a ξ es

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} \phi_a &= \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sqrt{A} e^{-\alpha R(\xi+\eta)} (\xi - \xi_0) \right) \\ &= \sqrt{A} e^{-\alpha R(\xi+\eta)} + \alpha R \sqrt{A} e^{-\alpha R(\xi+\eta)} (\xi - \xi_0) \end{aligned}$$

y

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \phi_a \right] = \frac{\phi_a}{\xi - \xi_0} (2\xi + R^2 \alpha^2 (\xi^2 - 1) (\xi - \xi_0) + 2R\alpha (1 - 2\xi^2 + \xi\xi_0)) \quad (4.2.9)$$

el ket del primer término queda

$$\begin{aligned} |-\frac{1}{2}\nabla^2|\phi_a\rangle &= |-\frac{1}{2R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{2\xi - R^2\alpha^2(\eta^2 - \xi^2)(\xi - \xi_0) + 2r\alpha(1 - 2\xi^2 + \eta(\xi - \xi_0) + \xi\xi_0)}{\xi - \xi_0} \right] |\phi_a\rangle \\ &= |-\frac{1}{2}\alpha^2 + \frac{\alpha}{R} \frac{1}{\xi + \eta} - \frac{1}{R^2} \frac{\xi - \alpha R(\xi^2 - 1)}{(\xi^2 - \eta^2)(\xi - \xi_0)} |\phi_a\rangle \end{aligned}$$

De modo que el primer término de la ecuación (4.2.7)

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_a(i) \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \phi_a(i) \right\rangle &= -\frac{1}{2}\alpha^2 \langle \phi_a(i) | \phi_a(i) \rangle + \frac{\alpha}{R} \left\langle \phi_a(i) \left| \frac{1}{\xi + \eta} \right| \phi_a(i) \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{R^2} \left\langle \phi_a(i) \left| \frac{\xi - \alpha R(\xi^2 - 1)}{(\xi^2 - \eta^2)(\xi - \xi_0)} \right| \phi_a(i) \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2}\alpha^2 A \Upsilon_1 + \frac{\alpha}{R} \Upsilon_3 + \frac{1}{R^2} \Upsilon_4 \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} \Upsilon_3 &= \frac{1}{A} \left\langle \phi_a(i) \left| \frac{1}{\xi + \eta} \right| \phi_a(i) \right\rangle \\ &= \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{1}{(\xi + \eta)} e^{-2\alpha R(\xi + \eta)} (\xi - \xi_0)^2 R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi \\ &\quad \boxed{\Upsilon_3 = 2\pi R^3 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi + \eta)} (\xi - \xi_0)^2 (\xi - \eta) d\varphi d\eta} \end{aligned} \quad (4.2.10)$$

y

$$\begin{aligned} \Upsilon_4 &= \frac{1}{A} \left\langle \phi_a(i) \left| \frac{\xi - \alpha R(\xi^2 - 1)}{(\xi^2 - \eta^2)(\xi - \xi_0)} \right| \phi_a(i) \right\rangle \\ &= \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{\xi - \alpha R(\xi^2 - 1)}{(\xi^2 - \eta^2)(\xi - \xi_0)} e^{-2\alpha R(\xi + \eta)} (\xi - \xi_0)^2 R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi \\ &\quad \boxed{\Upsilon_4 = 2\pi R^3 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi + \eta)} [\xi - \alpha R(\xi^2 - 1)] (\xi - \xi_0) d\varphi d\eta} \end{aligned} \quad (4.2.11)$$

De modo similar el segundo término de la ecuación (4.2.7)

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_b(i) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_a(i) \right\rangle &= -\frac{1}{2} \alpha^2 \langle \phi_b(i) | \phi_a(i) \rangle + \frac{\alpha}{R} \left\langle \phi_b(i) \left| \frac{1}{\xi + \eta} \right| \phi_a(i) \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{R^2} \left\langle \phi_b(i) \left| \frac{\xi - \alpha R(\xi^2 - 1)}{(\xi^2 - \eta^2)(\xi - \xi_0)} \right| \phi_a(i) \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2} \alpha^2 A \tau_2 + \frac{\alpha}{R} \tau_5 + \frac{1}{R^2} \tau_6 \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} \tau_5 &= \frac{1}{A} \left\langle \phi_b(i) \left| \frac{1}{\xi + \eta} \right| \phi_a(i) \right\rangle \\ &= \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{1}{(\xi + \eta)} e^{-2\alpha R \xi} (\xi - \xi_0)^2 R^3 (\xi^2 - \eta^2) \, d\varphi \, d\eta \, d\xi \\ \tau_5 &= 2\pi R^3 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R \xi} (\xi - \xi_0)^2 (\xi - \eta) \, d\varphi \, d\eta \end{aligned} \quad (4.2.12)$$

$$\begin{aligned} \tau_6 &= \frac{1}{A} \left\langle \phi_b(i) \left| \frac{\xi - \alpha R(\xi^2 - 1)}{(\xi^2 - \eta^2)(\xi - \xi_0)} \right| \phi_a(i) \right\rangle \\ &= \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{\xi - \alpha R(\xi^2 - 1)}{(\xi^2 - \eta^2)(\xi - \xi_0)} e^{-2\alpha R \xi} (\xi - \xi_0)^2 R^3 (\xi^2 - \eta^2) \, d\varphi \, d\eta \, d\xi \\ \tau_6 &= 2\pi R^3 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R \xi} [\xi - \alpha R(\xi^2 - 1)] (\xi - \xi_0) \, d\varphi \, d\eta \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

Usando las definiciones anteriores el valor esperado de la energía cinética del i -ésimo electrón es

$$\langle T_i \rangle = A^2 \left[-\frac{1}{2} \alpha^2 \tau_1^2 + \frac{\alpha}{R} \tau_1 \tau_3 + \frac{1}{R^2} \tau_1 \tau_4 - \frac{1}{2} \alpha^2 \tau_2^2 + \frac{\alpha}{R} \tau_2 \tau_5 + \frac{1}{R^2} \tau_2 \tau_6 \right]$$

de la ecuación (4.2.4) podemos reacomodar como

$$\langle T_i \rangle = -\frac{1}{2} \alpha^2 + \frac{A^2}{R^2} \left[\alpha R (\tau_1 \tau_3 + \tau_2 \tau_5) + (\tau_1 \tau_4 + \tau_2 \tau_6) \right]$$

el valor esperado de la energía cinética del sistema es

$$\langle T \rangle = -\alpha^2 + 2 \frac{A^2}{R^2} \left[\alpha R (\tau_1 \tau_3 + \tau_2 \tau_5) + (\tau_1 \tau_4 + \tau_2 \tau_6) \right] \quad (4.2.14)$$

4.2.3. Energía Potencial Atractiva

De igual manera la ecuación (3.2.18) puede ser usada para obtener el valor esperado de la energía potencial atractiva

$$\langle V_a \rangle = -\frac{4}{R} \left[\langle \phi_b(2) | \phi_b(2) \rangle \left\langle \phi_a(1) \left| \frac{\xi_1}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \right| \phi_a(1) \right\rangle - \langle \phi_b(2) | \phi_a(2) \rangle \left\langle \phi_b(1) \left| \frac{\xi_1}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \right| \phi_a(1) \right\rangle \right]$$

que podemos reescribir como

$$\langle V_a \rangle = -\frac{4}{R} [\mathfrak{T}_1 \mathfrak{T}_7 - \mathfrak{T}_2 \mathfrak{T}_8] \quad (4.2.15)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathfrak{T}_7 &= \frac{1}{A} \left\langle \phi_a(i) \left| \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} \right| \phi_a(i) \right\rangle \\ &= \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{(\xi - \xi_0)^2}{\xi^2 - \eta^2} e^{-2\alpha R(\xi + \eta)} R^3 \xi (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi \\ \mathfrak{T}_7 &= 2\pi R^3 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi + \eta)} (\xi - \xi_0)^2 \xi d\varphi d\eta \end{aligned} \quad (4.2.16)$$

y

$$\begin{aligned} \mathfrak{T}_8 &= \frac{1}{A} \left\langle \phi_a(i) \left| \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} \right| \phi_a(i) \right\rangle \\ &= \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{(\xi - \xi_0)^2}{\xi^2 - \eta^2} e^{-2\alpha R\xi} R^3 \xi (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi \\ \mathfrak{T}_8 &= 2\pi R^3 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\xi} (\xi - \xi_0)^2 \xi d\varphi d\eta \end{aligned} \quad (4.2.17)$$

4.2.4. Energía Potencial Repulsiva entre Núcleos

Cómo la función Φ sólo depende paraméricamente de R y el potencial añadido no altera la forma de interacción entre núcleos, el valor esperado de la energía potencial repulsiva entre núcleos será el mismo que (3.2.22)

$$\langle V_{NN} \rangle = \frac{1}{2R} \quad (4.2.18)$$

4.2.5. Energía Potencial Repulsiva entre Electrones

El potencial externo tampoco altera la forma de la interacción entre electrones, por lo que usando (3.2.23)

$$\langle V_{ee} \rangle = \left\langle \phi_a^2(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_b^2(2) \right\rangle + \left\langle \phi_a(1)\phi_b(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_a(2)\phi_b(2) \right\rangle \quad (4.2.19)$$

Se tiene también que $1/r_{12}$ conserva la misma forma, además las propiedades de las ecuaciones (3.2.28), (3.2.29), (3.2.31) y (3.2.32) dependen de η y como se comentó la forma de dependencia de η no cambió por lo que se usan de la misma manera. Por lo que el primer término de (4.2.19) es de la misma forma que (3.2.27) pero añadiendo el factor de Ξ en $\phi_a(i)$ y en $\phi_b(i)$

$$\begin{aligned} & \left\langle \phi_a^2(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_b^2(2) \right\rangle \\ &= 4\pi^2 A^2 R^5 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(-1)^l \int_1^{\xi_0} \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R\xi_1} e^{-2\alpha R\xi_2} (\xi_1 - \xi_0)^2 (\xi_2 - \xi_0)^2 f_l(\xi_1, \xi_2) \cdot \\ & \quad \cdot [\mu_0^2 \xi_1^2 \xi_2^2 - \mu_0 \mu_2 (\xi_1^2 + \xi_2^2) + \mu_2^2] d\xi_1 d\xi_2 \end{aligned} \quad (4.2.20)$$

de la misma manera el segundo término de (4.2.19) será de la forma de (3.2.38) añadiendo el factor Ξ en las funciones correspondientes

$$\begin{aligned} & \left\langle \phi_a(1)\phi_b(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_a(2)\phi_b(2) \right\rangle \\ &= \frac{16}{9} \pi^2 A^2 R^5 \left[\int_1^{\xi_0} \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R\xi_1} e^{-2\alpha R\xi_2} (\xi_1 - \xi_0)^2 (\xi_2 - \xi_0)^2 f_0(\xi_1, \xi_2) [9\xi_1^2 \xi_2^2 - 3(\xi_1^2 + \xi_2^2) + 1] d\xi_1 d\xi_2 \right. \\ & \quad \left. + \frac{4}{5} \int_1^{\infty} \int_1^{\infty} e^{-2\alpha R\xi_1} e^{-2\alpha R\xi_2} (\xi_1 - \xi_0)^2 (\xi_2 - \xi_0)^2 f_2(\xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2 \right] \end{aligned} \quad (4.2.21)$$

El valor esperado de la energía potencial repulsiva entre electrones es:

$$\langle V_{ee} \rangle = 4\pi^2 R^5 A^2 \Upsilon_9 + \frac{16}{9} \pi^2 R^5 A^2 \Upsilon_{10} \quad (4.2.22)$$

donde

$$\begin{aligned} \Upsilon_9 &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(-1)^l \int_1^{\xi_0} \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R\xi_1} e^{-2\alpha R\xi_2} (\xi_1 - \xi_0)^2 (\xi_2 - \xi_0)^2 f_l(\xi_1, \xi_2) \cdot \\ & \quad \cdot [\mu_0^2 \xi_1^2 \xi_2^2 - \mu_0 \mu_2 (\xi_1^2 + \xi_2^2) + \mu_2^2] d\xi_1 d\xi_2 \end{aligned} \quad (4.2.23)$$

y

$$\begin{aligned} \Upsilon_{10} = & \int_1^{\xi_0} \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R\xi_1} e^{-2\alpha R\xi_2} (\xi_1 - \xi_0)^2 (\xi_2 - \xi_0)^2 f_0(\xi_1, \xi_2) [9\xi_1^2 \xi_2^2 - 3(\xi_1^2 + \xi_2^2) + 1] d\xi_1 d\xi_2 \\ & + \frac{4}{5} \int_1^{\xi_0} \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R\xi_1} e^{-2\alpha R\xi_2} (\xi_1 - \xi_0)^2 (\xi_2 - \xi_0)^2 f_2(\xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2 \end{aligned}$$

(4.2.24)

4.3. Polarizabilidad y Momento Cuadrupolar

La aproximación de Kirkwood que se vió en la sección 3.4 es independiente del potencial por lo que de nuevo

$$\alpha_{\parallel} = 8 [\langle z^2 \rangle + \langle z_1 z_2 \rangle]^2 \quad (4.3.1a)$$

$$\alpha_{\perp} = 8 [\langle x^2 \rangle + \langle x_1 x_2 \rangle]^2 \quad (4.3.1b)$$

$$\alpha = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3} \quad (4.3.2a)$$

$$\kappa = \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{3\alpha} \quad (4.3.2b)$$

$$\Theta = 4R^2 - 4 [\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle] \quad (4.3.2c)$$

el cálculo para llegar a las ecuaciones (3.4.4), (3.4.11), (3.4.17) y (3.4.23) también son independientes de la forma de la función de onda.

Con lo que el valor esperado de z_2 es

$$\begin{aligned} \langle z_i^2 \rangle = & \langle \phi_a(j) \phi_a(j) \rangle \langle \phi_a(i) | z_i^2 | \phi_a(i) \rangle \\ & + \langle \phi_b(j) \phi_a(j) \rangle \langle \phi_a(i) | z_i^2 | \phi_b(i) \rangle \end{aligned} \quad (4.3.3)$$

$$\langle z_i^2 \rangle = A^2 (\Upsilon_1 \Upsilon_{11} + \Upsilon_2 \Upsilon_{12}) \quad (4.3.4)$$

donde

$$\Upsilon_{11} = \frac{1}{A} \langle \phi_a(i) | z_i^2 | \phi_a(i) \rangle \quad (4.3.5)$$

$$\Upsilon_{11} = 2\pi R^5 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} \xi^2 \eta^2 (\xi^2 - \eta^2) (\xi - \xi_0)^2 d\xi d\eta \quad (4.3.6)$$

y

$$\Upsilon_{12} = \frac{1}{A} \langle \phi_b(i) | z_i^2 | \phi_a(i) \rangle \quad (4.3.7)$$

$$\boxed{\Upsilon_{12} = 2\pi R^5 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\xi} \xi^2 \eta^2 (\xi^2 - \eta^2) (\xi - \xi_0)^2 d\xi d\eta} \quad (4.3.8)$$

también se tiene

$$\langle z_1 z_2 \rangle = \langle \phi_a(i) | z_i | \phi_a(i) \rangle^2 + \langle \phi_b(i) | z_i | \phi_a(i) \rangle^2 \quad (4.3.9)$$

$$\langle z_1 z_2 \rangle = A^2 (\Upsilon_{13}^2 + \Upsilon_{14}^2) \quad (4.3.10)$$

$$\Upsilon_{13} = \frac{1}{A} \langle \phi_a(i) | z_i | \phi_a(i) \rangle$$

$$\boxed{\Upsilon_{13} = 2\pi R^4 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} \xi \eta (\xi^2 - \eta^2) (\xi - \xi_0)^2 d\xi d\eta} \quad (4.3.11)$$

$$\Upsilon_{14} = \frac{1}{A} \langle \phi_a(i) | z_i | \phi_a(i) \rangle$$

$$\boxed{\Upsilon_{14} = 2\pi R^4 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\xi} \xi \eta (\xi^2 - \eta^2) (\xi - \xi_0)^2 d\xi d\eta} \quad (4.3.12)$$

El valor esperado de x^2 es

$$\begin{aligned} \langle x_i^2 \rangle &= \langle \phi_a(j) \phi_a(j) \rangle \langle \phi_a(i) | x_i^2 | \phi_a(i) \rangle \\ &+ \langle \phi_b(j) \phi_a(j) \rangle \langle \phi_b(i) | x_i^2 | \phi_a(i) \rangle \end{aligned} \quad (4.3.13)$$

$$\boxed{\langle x_i^2 \rangle = A^2 (\Upsilon_1 \Upsilon_{15} + \Upsilon_2 \Upsilon_{16})} \quad (4.3.14)$$

donde

$$\Upsilon_{15} = \frac{1}{A} \langle \phi_a(i) | x_i^2 | \phi_a(i) \rangle \quad (4.3.15)$$

$$\boxed{\Upsilon_{15} = \pi R^5 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi - \xi_0)^2 (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta} \quad (4.3.16)$$

y

$$\Upsilon_{16} = \frac{1}{A} \langle \phi_b(i) | x_i^2 | \phi_a(i) \rangle \quad (4.3.17)$$

$$\boxed{\Upsilon_{16} = \pi R^5 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\xi} (\xi - \xi_0)^2 (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta} \quad (4.3.18)$$

Por último en el valor esperado de $x_1 x_2$ la integral en la coordenada φ también contiene

$$\int_0^{2\pi} \cos(\varphi) d\varphi$$

que es igual a cero, por lo que

$$\langle x_1 x_2 \rangle = 0$$

4.4. Resultados

De nuevo se calcularon las integrales de manera numérica con Mathematica, se calculó el valor de la energía dependiente de α y R y se minimizó el valor de la energía con respecto de α . Los resultados obtenidos para las distintas ξ_0 se muestran en la figura 4.2.

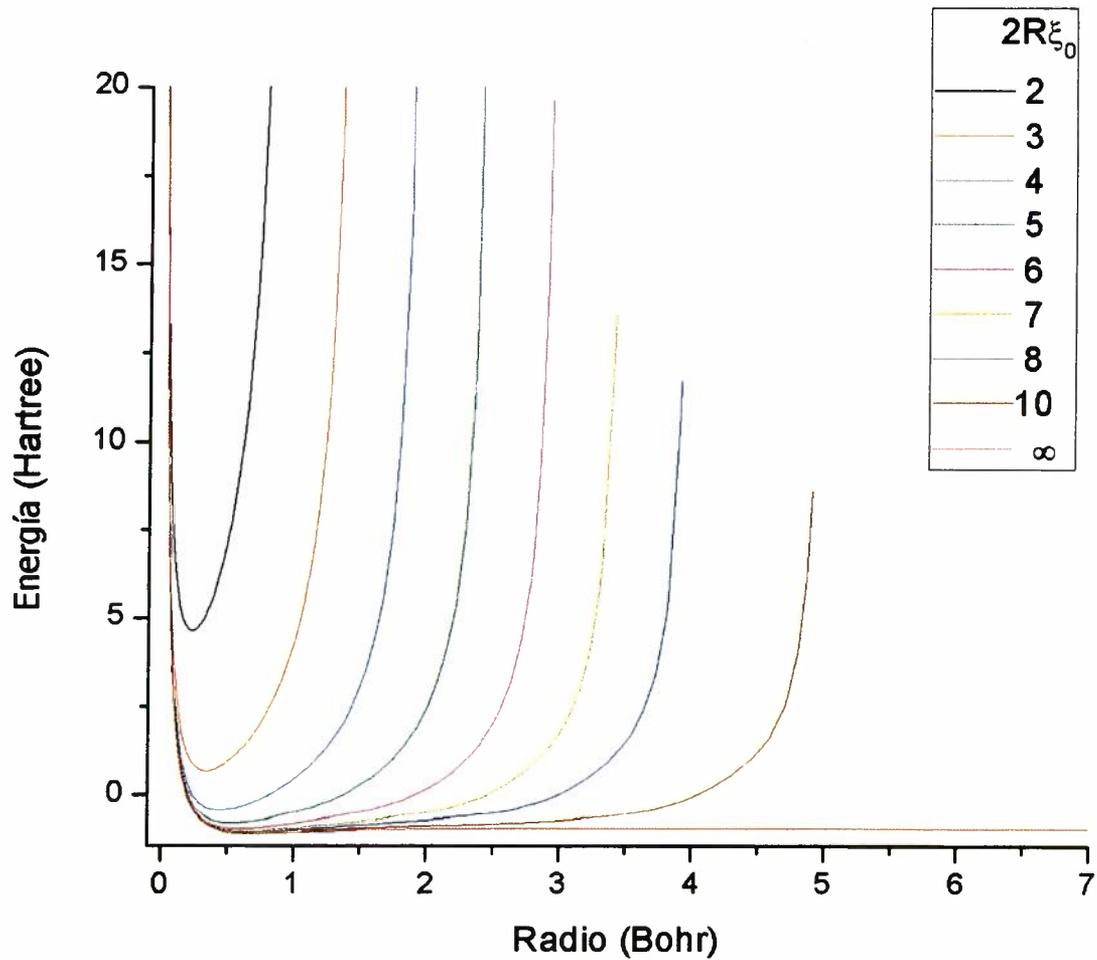


Fig. 4.2: Curva de energía

Se observa que para valores de ξ_0 pequeños la energía mínima es alta y en la medida que ξ_0 aumenta la energía va aumentando acercándose al valor de la energía mínima para el caso libre, lo cual se espera ya que para una caja muy grande debe ser el mismo que el caso libre.

En la tabla 4.1 se comparan los resultados obtenidos de las distancias correspondientes a la energía mínima.

Tab. 4.1: Comparación de distancias de energía mínima

$2R\xi_0$	Pang	Lesar	Cruz	Este Trabajo
∞	1.401	1.403	1.388	1.414
10	1.3895	1.395	-	1.4051
8	1.3503	1.355	1.321	1.3502
7	-	1.301	-	1.2897
6	1.1771	1.208	1.177	1.1961
5	-	1.068	-	1.0639
4	0.8949	0.893	0.885	0.8927
3	-	0.686	0.683	0.6873
2	0.4493	0.455	0.454	0.4557

En la tabla 4.2 se comparan los resultados obtenidos de las energías mínimas.

Tab. 4.2: Comparación de Energías mínimas

$2R\xi_0$	Pang	Lesar	Salvador	Este Trabajo
∞	-1.1746	-1.1716	-1.1332	-1.1390
10	-1.1702	-1.1638	-	-1.1404
8	-1.1533	-1.144	-1.1102	-1.1177
7	-	-1.1136	-	-1.0847
6	-1.0523	-1.0441	-1.0079	-1.012
5	-	-0.8800	-	-0.8452
4	-0.479	-0.4749	-0.4321	-0.4376
3	-	0.6474	0.6934	0.6854
2	4.5944	4.5947	4.6433	4.6371

También se ajustaron las curvas a los parámetros de Dunham, en la tabla 4.3 se muestran los resultados de las constantes de fuerza vibracional

Tab. 4.3: Constantes de Fuerza vibracional

$2R\xi_0$	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	ω_R	
∞	59.79	4206	146	3914	Este Trabajo
	60.64	4415	138	4577	LeSar
	55	4703	64	4139	Cruz
10	60.77	4575	197	4181	Este Trabajo
	61.38	4626	178	4270	LeSar
	-	-	-	-	Cruz
8	65.79	5128	160	4807	Este Trabajo
	65.05	5030	142	4746	LeSar
	59.78	5378	64	5250	Cruz
7	72.12	5714	144	5426	Este Trabajo
	70.59	5602	122	5358	LeSar
	65.78	6017	63	5892	Cruz
6	83.69	6783	116	6551	Este Trabajo
	81.80	6684	118	6448	LeSar
	76.87	7052	64	6925	Cruz
5	105.79	8617	83	8451	Este Trabajo
	104.68	9261	115	9031	LeSar
	96.67	8723	70	8582	Cruz
4	150.20	12015	42	11930	Este Trabajo
	148.07	12276	108	12060	LeSar
	134.14	11581	86	11410	Cruz
3	253.57	19089	42	19005	Este Trabajo
	253.71	19819	169	19481	LeSar
	215.00	17076	115	16845	Cruz
2	578.12	37991	90	37812	Este Trabajo
	576.36	39040	267	38506	LeSar
	-	-	-	-	Cruz

En la tabla 4.4 se muestran los resultados de polarizabilidad, anisotropía y el momento cuadrupolar

Tab. 4.4: Polarizabilidad, Anisotropía y Momento cuadrupolar

$2R\xi_0$	α_{\perp}	α_{\parallel}	α	k	θ	
∞	4.652	5.047	4.784	0.027	0.512	Este Trabajo
	3.617	5.353	4.196	0.138	0.499	LeSar
10	3.545	4.147	3.745	0.054	1.017	Este Trabajo
	2.951	4.479	3.460	0.147	0.493	LeSar
8	2.798	3.370	2.989	0.064	1.069	Este Trabajo
	2.355	3.595	2.769	0.149	0.490	LeSar
7	2.254	2.766	2.425	0.070	1.045	Este Trabajo
	1.899	2.892	2.230	0.149	0.471	LeSar
6	1.634	2.045	1.771	0.077	0.959	Este Trabajo
	1.374	2.072	1.606	0.145	0.427	LeSar
5	1.024	1.264	1.117	0.084	0.802	Este Trabajo
	0.860	0.632	0.994	0.135	0.360	LeSar
4	0.525	1.264	0.576	0.088	0.590	Este Trabajo
	0.447	0.632	0.509	0.121	0.272	LeSar
3	0.201	0.261	0.221	0.089	0.361	Este Trabajo
	0.177	0.237	0.197	0.101	0.174	LeSar
2	0.047	0.060	0.051	0.085	0.163	Este Trabajo
	0.043	0.054	0.047	0.078	0.082	LeSar

5. CONCLUSIONES

Se observó una muy buena correspondencia con los resultados de los demás autores, por lo que nuestra función de onda de prueba, que tiene un parámetro variacional, resultó mejor que la los otros autores que contienen más parámetros variacionales y se aproximó mucho a los resultados por parte de Pang, en el cual, se tiene un parámetro variacional pero se necesita un gran recurso de computadoras.

En base a los resultados también podemos concluir que la función de onda que se contruyó se aproxima a la función exacta del sistema, haciendo notar que siempre se encontró un mínimo de energía global.

Se mostró una dependencia del valor de la energía mínima con respecto del tamaño del esferoide que confina a la molécula.

Bibliografía

- [1] R. J. Hemley, "Effects of high pressure on molecules," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 51, no. 1, pp. 763–800, 2000.
- [2] O. Charkin, N. Klimenko, and D. Charkin, "Dft study of molecules confined inside fullerene and fullerene-like cages," *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 58, pp. 69 – 114, 2009.
- [3] V. V. Struzhkin, B. Militzer, W. L. Mao, H.-k. Mao, and R. J. Hemley, "Hydrogen storage in molecular clathrates," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 10, pp. 4133–4151, 2007.
- [4] T. L. Cottrell, "Molecular energy at high pressure," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 47, pp. 337–342, 1951.
- [5] R. LeSar and D. R. Herschbach, "Electronic and vibrational properties of molecules at high pressures. hydrogen molecule in a rigid spheroidal box," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 85, no. 19, pp. 2798–2804, 1981.
- [6] T. Pang, "Hydrogen molecule under confinement: Exact results," *Phys. Rev. A*, vol. 49, pp. 1709–1713, Mar 1994.
- [7] R. Colín-Rodríguez and S. A. Cruz, "The hydrogen molecule inside prolate spheroidal boxes: full nuclear position optimization," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 43, no. 23, p. 235102, 2010.
- [8] D. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*. Pearson Prentice Hall, 2005.
- [9] L. d. l. Peña, *Introducción a la mecánica cuántica*. Fondo de Cultura Economica, 3ra ed., 2010.
- [10] R. Born, M.; Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Ann. Physik*, vol. 84, pp. 457–484, 1927.
- [11] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*. FL: Academic Press, 2da ed., 1970.
- [12] H. Morse, P. M. ;Feshbach, *Methods of Theoretical Physics, Part I*. McGraw-Hill Science, 1953.
- [13] A. Corella-Madueño, R. A. Rosas, J. L. Marín, and R. Riera, "Two-electron atomic systems confined within spheroidal boxes," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 77, no. 2, pp. 509–515, 2000.

- [14] S. A. Cruz, "On the use of exploratory models to survey complicated problems: from atomic collisions to the properties of dense molecular hydrogen," *Revista Mexicana de Física*, vol. 46, pp. 207-219, Junio 2000.
- [15] R. LeSar and D. R. Herschbach, "Polarizability and quadrupole moment of a hydrogen molecule in a spheroidal box," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 25, pp. 5202-5206, 1983.

Part. 188 →