

# Estudio del Estado Fundamental de Sistemas Moleculares Diatómicos

*por Alejandro Ferrón*

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física como parte de los  
requerimientos para la obtención del grado de Doctor en Física de la  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA

**Marzo, 2009**

©FaMAF - UNC 2009

Director *Pablo Serra*

*Dedicada a Joaquín y Marina*

## Agradecimientos

Quiero aprovechar esta sección del trabajo para agradecer a todas las personas que me ayudaron durante estos últimos cinco años de mi vida. Digo me ayudaron así en general, porque no es que me ayudaron con el trabajo, o con alguna otra cosa en particular, simplemente me ayudaron.

Es complicado saber por quienes empezar, ya que me cuesta mucho cuantificar de alguna manera las muestras de cariño y colaboraciones que he recibido a lo largo de estos últimos años.

En primer lugar quiero agradecerles a mi mujer Marina y mi hijo Joaquín por el amor incondicional que me han demostrado...ella durante los últimos cinco años de mi vida y él durante sus primeros seis meses de vida.

A mis viejos (Julio y Edith) y a mi hermano (Sergio) por las charlas y cervezas que compartimos estos últimos años y por acompañarme y aconsejarme en los momentos importantes de mi vida (y en los no tan importantes también).

A los habitantes de las oficinas 324, 328 y anexos por compartir discusiones, almuerzos y cervezas durante los últimos años.

Quiero agradecer también al Grupo de Materia Condensada, especialmente a Pancho, Sergio, Adolfo y Orlando.

A Omar por las charlas de cuántica, entrelazamiento y política, y porque siempre estuvo ahí para dar algún consejo útil o compartir alguna charla amena.

Por último, quiero agradecer muy especialmente la ayuda, colaboración, entusiasmo y principalmente la amistad de mi director Pablo.

En cuanto a agradecimientos un poco más técnicos quiero agradecer a las siguientes personas (algunas se repiten) y entidades:

A Pablo, obviamente por dirigir mi tesis y por introducirme en el mundo de la física atómica y molecular.

A Federico y Santiago por discutir algunos temas relacionados con mi tesis y con la de ellos. Todas charlas que resultaron sin duda enriquecedoras (al menos para mí).

A Pablo, mi vieja y mi mujer por leer el manuscrito de la tesis y hacer correcciones de distinto tipo.

A mi comisión de seguimiento (Guillermo, Patricia y Omar), porque realmente realizaron el seguimiento de mis tareas a lo largo de estos cinco años.

A la Facultad de Matemática Astronomía y Física y a la Universidad Nacional de Córdoba por brindarme, entre otras cosas, un lugar donde realizar mis tareas y la posibilidad de realizar el doctorado.

Finalmente quiero agradecer a los organismos que hicieron el aporte económico para que este trabajo fuera posible. A CONICET por otorgarme la beca doctoral que me permitió sobrevivir estos últimos cinco años. También quiero agradecer a SECYT-UNC y nuevamente a CONICET por los subsidios que permitieron financiar las tareas realizadas (viajes e insumos).

**Gracias!!!**



## Resumen

En este trabajo presentamos el estudio detallado de la estabilidad del estado fundamental de sistemas moleculares pequeños utilizando distintos métodos numéricos. El objetivo principal de este trabajo es la obtención de diagramas de estabilidad del estado fundamental en función de los parámetros del Hamiltoniano molecular, mostrando las distintas regiones de estabilidad e inestabilidad separadas por líneas críticas (ionización y disociación).

En primer lugar desarrollamos un método completamente analítico para el cálculo de integrales de dos electrones en presencia de dos centros Coulombianos incluyendo potencias de la correlación (distancia interelectrónica) explícita en la función de onda. Este método nos permitió realizar el estudio de distintos sistemas moleculares con dos partículas obteniendo resultados nuevos, precisos y confiables.

Comenzamos con el estudio de las moléculas diatómicas con dos electrones. Se obtuvo el diagrama de estabilidad del estado fundamental completo para estos sistemas moleculares. En este diagrama se pueden observar los distintos regímenes de estabilidad y las líneas de ionización y disociación que los separan. Se obtuvieron resultados numéricos y analíticos que permiten un mejor entendimiento de las propiedades críticas de estos sistemas.

La posibilidad de encontrar moléculas multipolares capaces de ligar uno o dos electrones extras (aniones y dianiones) es un tema al cual se le dedicó gran parte de este trabajo de tesis doctoral. Realizamos cálculos de los parámetros críticos de moléculas cuadrupolares y dipolares con uno y dos electrones. Obtuvimos el diagrama de estabilidad del estado fundamental para los dianiones moleculares en el cual se pueden observar los distintos regímenes de estabilidad y las líneas de ionización que los separan. También realizamos un estudio exhaustivo del comportamiento crítico de estos sistemas mediante el cálculo de exponentes críticos.

Otro sistema molecular de gran interés que fue estudiado en esta tesis es la cuasimolécula formada por un átomo hidrogenoide y su correspondiente antiátomo ( $Z - \bar{Z}$ ). Obtuvimos el diagrama de estabilidad de este sistema en el espacio de los parámetros del Hamiltoniano  $Z$  (carga nuclear) y  $R$  (distancia internuclear). En este diagrama vemos las regiones donde el sistema átomo-antiátomo es estable y donde el sistema no es capaz de ligar el par electrón-positrón. Estas dos regiones están separadas por la línea de ionización calculada numéricamente. El cálculo de la probabilidad de aniquilación leptónica (electrón-positrón) muestra un comportamiento peculiar para valores de la carga nuclear  $Z \geq 2$  que no se encuentra presente en el caso del hidrógeno-antidrógeno ( $Z = 1$ ). Podemos observar para los casos  $Z = 2$  y  $Z = 3$  que la probabilidad de aniquilación alcanza un máximo en función de la distancia internuclear y luego decae exponencialmente para valores grandes de  $R$ . Esperamos que estos resultados tengan gran impacto en el estudio de la estabilidad de sistemas formados por materia y antimateria.

En la última parte de este trabajo presentamos el análisis de sistemas moleculares pequeños en el límite de dimensión infinita. Podemos observar que los cálculos en este límite son mucho más simples que en  $D = 3$  y además permiten la obtención de diagramas de estabilidad cualitativamente correctos.

Todos los resultados presentados en esta tesis doctoral son resultados nuevos y originales que representan un claro avance en el estudio del estado fundamental y la estabilidad de sistemas moleculares pequeños.

---

## Abstract

In this work we present a detailed study of the stability conditions of small molecular systems using different numerical approaches. The stability diagrams of these molecular systems obtained as a function of the Hamiltonian parameters show bound and unbound regions separated by critical lines (ionization and dissociation lines).

First we present a new analytic treatment of two electron integrals over two centre including correlation (interelectronic distance) explicitly in the wave function. This method allows us to study different two particle systems with great accuracy.

We start with the study of two electron diatomic molecules. A complete ground state stability diagram for these molecular system is obtained. In this diagram we observe the different stability regimes separated by ionization and dissociation lines. Analytical and numerical results that help us to understand the near threshold behavior of these systems are presented.

The possibility of binding electrons by multipolar molecules is investigated in this Phd thesis. We perform calculations of the critical parameters for binding one and two electrons to quadrupolar and dipolar molecules. A complete ground state stability diagram for the dipole-bound dianion is obtained using accurate calculations. We also study the near threshold behavior of the ground state energy by calculating their critical exponents.

Another interesting two particle system is the hydrogen-antihydrogen like quasimolecule. The stability diagram of the nuclear charge  $Z$  as a function of the internuclear distance  $R$  shows bound and unbound regions separated by a critical or ionization line. Calculations of the leptonic annihilation rate shows a peculiar behavior for nuclear charges  $Z \geq 2$  which was not observed for hydrogen-antihydrogen quasimolecule, it goes through a maximum before it decays exponentially for large interhadronic distances. This might have a practical impact on the study of stability of matter-antimatter systems.

Finally we present an interesting analysis of small molecular systems at the large dimension limit. We find that calculations at this limit are much simpler than for  $D = 3$ , and yield similar results for the critical parameters and the stability diagrams.

All the original results (numerical and analytical) presented in this Phd thesis represents a clear advance in the understanding of the ground state and near threshold behavior of small molecular systems.



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>11</b>
1.1. Estabilidad de Sistemas Atómicos y Moleculares . . . . .	13
1.2. Perspectivas y Organización del Trabajo . . . . .	14
<b>2. Estabilidad de Sistemas Atómicos y Moleculares: Resultados Rigurosos</b>	<b>16</b>
2.1. Átomos . . . . .	16
2.2. Moléculas . . . . .	19
<b>3. Propiedades Críticas en Mecánica Cuántica</b>	<b>21</b>
3.1. El Método Variacional . . . . .	22
3.2. Ecuaciones de <i>FSS</i> en Mecánica Cuántica . . . . .	24
3.2.1. Extensión a más de un Parámetro . . . . .	27
3.2.2. Colapso de los Datos . . . . .	28
<b>4. Integrales de Dos Electrones</b>	<b>30</b>
4.1. Introducción . . . . .	31
4.2. Integrales de dos Electrones en Presencia de dos Centros Coulombianos . . . . .	32
4.3. Implementación y Tests Numéricos . . . . .	37
4.3.1. Estabilidad Numérica . . . . .	38
4.3.2. Cálculo de Energías . . . . .	39
<b>5. Moléculas Diatómicas con dos Electrones</b>	<b>42</b>
5.1. Propiedades Críticas en Moléculas Diatómicas Homonucleares . . . . .	43
5.1.1. Resultados para <i>R</i> Grande . . . . .	43
5.1.2. Resultados para <i>R</i> Pequeño . . . . .	45
5.1.3. Diagrama de Estabilidad del Estado Fundamental . . . . .	46
5.2. Estabilidad de Moléculas Diatómicas . . . . .	48
<b>6. Iones Moleculares Negativos</b>	<b>54</b>
6.1. Aniones Moleculares . . . . .	54
6.1.1. Anión Cuadrupolar . . . . .	55
6.1.2. Anión Dipolar . . . . .	59
6.2. Dianión Molecular: dos electrones en un campo eléctrico dipolar . . . . .	60
6.2.1. Estabilidad del Estado Fundamental del Dianión Dipolar . . . . .	62

<b>7. Moléculas Exóticas</b>	<b>66</b>
7.1. Estabilidad del Sistema Átomo-Antiátomo . . . . .	66
7.2. Probabilidad de Aniquilación y Exponente Crítico . . . . .	69
7.2.1. Resultados Asintóticos para $R$ Grande . . . . .	69
7.2.2. Probabilidad de Aniquilación . . . . .	72
<b>8. Propiedades Críticas en Sistemas Moleculares Pequeños en el Límite de Dimensión Infinita</b>	<b>76</b>
8.1. Electrones en un Campo Dipolar . . . . .	77
8.1.1. Anión Dipolar en LDL . . . . .	77
8.1.2. Dianión Dipolar en LDL . . . . .	78
8.2. Molécula Exótica $Z - \bar{Z}$ en LDL . . . . .	81
<b>9. Conclusiones</b>	<b>84</b>
<b>A. Integrales Auxiliares</b>	<b>87</b>
A.1. Ecuaciones de Recurrencia para $S_{mn}^{kl}(\alpha, \beta)$ . . . . .	88
A.2. Ecuaciones de Recurrencia para $U_{mn}^q(t)$ . . . . .	89
<b>B. Fórmulas de Recurrencia</b>	<b>92</b>
B.1. Ecuaciones de Recurrencia para los Coeficientes $\alpha_{jk}^{0l}$ . . . . .	92
B.2. Ecuaciones de Recurrencia para los Coeficientes $\tilde{\alpha}_{jk}^{0l}$ . . . . .	93
<b>C. Hamiltonianos en la Aproximación de Dimensión Infinita</b>	<b>94</b>
<b>D. Publicaciones Resultantes de Este Trabajo de Tesis Doctoral</b>	<b>96</b>

# Índice de figuras

4.1.	Precisión de los resultados obtenidos en función de la precisión con la que se realizan los cálculos (1 palabra = 7 cifras significativas) para $I_{pqrs}^m$ con $p = 12, q = 12, r = 10, s = 10, m = 7$ . . . . .	39
4.2.	Energía del estado fundamental (ua) del doble catión $HeHe^{++}$ en función de la distancia internuclear $R$ . La línea negra muestra nuestros cálculos con 2052 términos y los puntos rojos son resultados de Wolniewicz. . . . .	41
5.1.	Esquema de la molécula diatómica con dos electrones. Se pueden observar las coordenadas adecuadas para trabajar en el límite $R \rightarrow \infty$ . . . . .	44
5.2.	Diagrama de estabilidad del estado fundamental para una molécula homonuclear hidrogenoide. La línea negra continua muestra los resultados numéricos obtenidos con el método desarrollado en 4. La línea discontinua muestra los resultados asintóticos válidos para $R \gg 1$ y el círculo representa el valor de la carga nuclear crítica del átomo de dos electrones ( $R = 0$ ). . . . .	47
5.3.	PECs para una molécula diatómica Heteronuclear con dos electrones ( $Z_a = 2,0$ ). La curva azul presenta un mínimo local y por lo tanto corresponde a una situación metaestable. La curva roja claramente perdió el mínimo y para estos valores de la carga nuclear el sistema es inestable. . . . .	50
5.4.	Diagrama de estabilidad del estado fundamental para moléculas diatómicas con dos electrones. Se pueden observar la línea de ionización entre la zona I y la zona II, la línea de disociación Estable-Metaestable (EM) entre las zonas I y III y la de disociación Metaestable-Inestable (MI) entre la zona III y la IV. . . . .	52
6.1.	Cálculos de las funciones $\Gamma_\alpha^{(N)}$ para el estado fundamental del anión cuadrupolar con $N = 28, 30, \dots, 90$ . . . . .	57
6.2.	Cálculos FSS del parámetro crítico para el estado fundamental del anión cuadrupolar.	58
6.3.	Cálculos FSS del exponente crítico para el estado fundamental del anión cuadrupolar.	58
6.4.	Colapso de los datos para el estado fundamental del anión cuadrupolar para $\nu = 1, \alpha = 2$ y $q_c = 1,470$ . . . . .	59
6.5.	Cálculo de parámetro y exponente crítico utilizando FSS. $\lambda_2 = 1,0, \lambda_1^{c(FSS)} = 2,7794 \pm 0,0001$ y $\alpha = 1,0044 \pm 0,0002$ . . . . .	63
6.6.	Diagrama de estabilidad del estado fundamental del dianión dipolar. . . . .	64
6.7.	Ampliación de la zona $\lambda_2 \rightarrow 0$ del diagrama de estabilidad del estado fundamental del dianión dipolar. Cálculos por FSS (Rojo) y cálculos variacionales (Verde) . . .	65
7.1.	Diagrama de estabilidad del estado fundamental para la molécula exótica $Z - \bar{Z}$ . . .	68

7.2.	Esquema de la molécula $Z - \bar{Z}$ . Se pueden observar las coordenadas adecuadas para trabajar en el límite $R \rightarrow \infty$ . . . . .	70
7.3.	Probabilidad de aniquilación leptónica en función de la distancia interhadrónica $R$ para distintos valores de $Z$ . El punto negro representa el par electrón-positrón. . .	72
7.4.	Valor de expectación de la distancia interleptónica para distintos valores de $Z$ en función de $R$ . El punto negro representa el par electrón-positrón. . . . .	73
7.5.	Curvas de nivel de la densidad electrónica del estado fundamental para $Z = 1$ y $Z = 3$ . . . . .	73
7.6.	Curvas de nivel de la densidad electrónica del estado fundamental para $Z = 1$ y $Z = 3$ y distintos valores de $R$ . . . . .	74
8.1.	Energía del estado fundamental del anión dipolar para $D = 3$ y $D = \infty$ . El punto representa el valor exacto del dipolo crítico. En el recuadro se puede observar una ampliación de la región cercana al umbral. . . . .	79
8.2.	Energía del estado fundamental del dianión dipolar para $D = 3$ y $D = \infty$ (exacto, SSH y HF) para $\lambda_2 = 1$ . . . . .	80
8.3.	Diagrama de estabilidad del dianión dipolar para $D = 3$ calculado con FSS y $D = \infty$ (Exacto y SSH). La línea cortada representa la línea de ionización para el anión dipolar en $D = 3$ y la línea de puntos en $D = \infty$ . . . . .	81
8.4.	Energía del estado fundamental de la molécula $Z - \bar{Z}$ para $D = 3$ y $D = \infty$ . El recuadro muestra la zona cercana al umbral. . . . .	82
8.5.	Diagrama de estabilidad del estado fundamental de la molécula $Z - \bar{Z}$ para $D = 3$ y $D = \infty$ . Los puntos negro y rojo representan el punto crítico para el anión dipolar en $D = 3$ y $D = \infty$ respectivamente. La línea punteada representa el $H - \bar{H}$ ( $Z = 1$ ). . . . .	83

# Capítulo 1

## Introducción

Desde el nacimiento de la Mecánica Cuántica a principios del siglo pasado, el estudio de sistemas atómicos y moleculares ha sido un tema de vital importancia en diferentes campos de la Física y la Química. Una vez resuelto el átomo de hidrógeno comenzó una carrera vertiginosa por encontrar, desarrollar e implementar métodos que permitieran estudiar sistemas atómicos y moleculares significativamente más complicados. Como sabemos, el caso del átomo de hidrógeno se puede resolver en forma analítica [1, 2] mientras que el caso del helio no. Si bien el átomo de helio, o el átomo de dos electrones (átomo de carga nuclear  $Z$  con dos electrones) es el más simple de los modelos atómicos que no se puede resolver en forma enteramente analítica, existen numerosos trabajos en los que se realizan aproximaciones para calcular el espectro del mismo. Se tiende a creer, por la aparente simplicidad del problema, que todos los trabajos relacionados con el átomo de helio datan de principios del siglo pasado. Esto no es así, y aún hoy se siguen estudiando algunas propiedades de los átomos de dos electrones, incluso de su estado fundamental [3, 4]. El primer trabajo numérico relevante sobre este sistema data efectivamente de la tercera década del siglo pasado. Este es el famoso trabajo de Hylleraas [5], que no solo es uno de los primeros en los cuales se realizan cálculos precisos en sistemas atómicos, sino que sirvió de inspiración para muchos otros trabajos dentro del campo de la Física Atómica y Molecular y la Química Cuántica. Trabajos como el de Hylleraas y el avance tecnológico de las herramientas de cálculo han permitido que muchos autores como Drake [3] realicen cálculos extremadamente precisos para sistemas atómicos con dos electrones. Cada electrón que se agrega genera complicaciones técnicas a la hora de realizar cálculos numéricos. A pesar de esto, el átomo de tres electrones, o átomo de litio en el caso de  $Z = 3$ , ha sido estudiado por diversos autores usando los resultados de Hylleraas [6, 7, 8]. Claramente el estudio de los sistemas atómicos se vuelve técnicamente más complejo a medida que aumentamos el número  $N$  de electrones. Si bien es imposible obtener resultados precisos para valores grandes de  $N$  se han desarrollado distintos métodos que permiten estudiar algunas propiedades de estos sistemas en forma satisfactoria. Cabe destacar que, a pesar de los grandes avances en el cálculo de propiedades electrónicas de átomos multielectrónicos, aún hoy existen muchas propiedades interesantes y desconocidas en los sistemas atómicos con dos electrones.

El estudio de sistemas moleculares presenta, además de claras complicaciones extras a la hora de realizar cálculos numéricos, un panorama considerablemente más rico que los sistemas atómicos. La evolución de los resultados numéricos en sistemas moleculares está muy relacionado con el de los sistemas atómicos. Los primeros cálculos ab initio precisos en sistemas moleculares fueron realizados por James y Coolidge en la década del 30. El trabajo de estos autores [9], en el que se

estudia la molécula de hidrógeno, está inspirado en el trabajo de Hylleraas y sirvió a su vez de base e inspiración para muchos trabajos posteriores incluyendo parte de esta tesis doctoral [10, 11, 12, 13]. De la misma forma que en el caso atómico, estos sistemas se vuelven más complicados de estudiar a medida que aumentamos el número de componentes. Tanto la ciencia básica como la industria, han puesto un esfuerzo considerable en el estudio de sistemas moleculares grandes. Como dijimos anteriormente es muy difícil obtener resultados precisos cuando los sistemas son muy complicados, pero se han desarrollado métodos como la teoría de densidad funcional [14] que permitieron y permiten obtener resultados para moléculas extremadamente grandes ayudándonos a comprender la física que esconden dichos sistemas. Al igual que en el caso atómico, el estudio de sistemas moleculares pequeños está muy lejos de ser un tema agotado. Existen muchas propiedades de sistemas moleculares con uno o dos electrones que continúan atrayendo el interés de muchos físicos y químicos. Serán estos últimos sistemas, las moléculas pequeñas y su estabilidad, el eje principal de este trabajo.

Dentro del universo formado por los sistemas moleculares existe un subgrupo de moléculas de particular interés para este trabajo. Este subgrupo es el formado por los iones moleculares negativamente cargados. En 1939 Wildt [15] propuso que la opacidad de la atmósfera solar al rojo y el infrarrojo, eran debidas a la absorción producida por el ion  $H^-$ . Si bien muchos autores dudaron que algo tan importante como la distribución espectral de la radiación solar estuviese determinada por un elemento tan frágil como el ion negativo del hidrógeno, trabajos posteriores [16, 17] le dieron la razón a Wildt. El trabajo de Wildt despierta un interés renovado en el estudio de los iones negativos que no había existido desde su descubrimiento por Thompson [18], 30 años antes. Los iones negativos son importantes en distintas áreas de la Física, la Química y, recientemente, también en la industria [19].

La existencia de iones cargados negativamente ha sido un tema de gran importancia teórica y experimental en las últimas décadas. El caso de los cationes atómicos es mucho más simple. Estos sistemas, aislados, son completamente estables ya que la única forma de que pierdan su carga positiva es atrapando un electrón. Los multicaciones moleculares también pueden existir, pero normalmente fragmentan en dos o más cationes moleculares estables (Explosión de Coulomb) [20]. La situación en los aniones atómicos y moleculares es completamente distinta ya que estos pueden estabilizar por la emisión espontánea de uno o más electrones. Con el avance de los métodos espectroscópicos y la capacidad de cálculo numérico, se han encontrado iones estables con una afinidad electrónica pequeña como el  $Ca^-$  y el  $Sr^-$  [21, 22]. Podemos asegurar que la mayoría de los elementos son capaces de formar aniones atómicos estables [20] y existen pocas excepciones, entre ellas el helio, el nitrógeno, el berilio y el magnesio. El caso de los dianiones atómicos es muy diferente. Los resultados indican que estos sistemas no existen como compuestos aislados estables y es muy poco lo que se sabe sobre la existencia de dianiones atómicos metaestables como el  $O^{2-}$ , el  $S^{2-}$ , el  $B^{2-}$  y el  $Al^{2-}$  cuyos tiempos de vida media son del orden de algunos femtosegundos [20]. En los años 60 y 70 se reportaron experimentos que aparentemente mostraban la existencia de átomos con exceso de dos electrones, pero estos resultados fueron descartados a la luz de nuevos experimentos realizados en los 80. La existencia de sistemas moleculares con doble carga negativa (dianiones moleculares) es un tema abierto y motivo de controversia. En el caso de los sistemas moleculares, a diferencia de los átomos, es evidente que podemos encontrar moléculas grandes con carga neta  $-2e$  como cadenas de dicarboxylate [23] y el fullereno  $C_{60}$  [24], aunque tampoco este último caso queda exento de controversias [25]. La repulsión Coulombiana entre los electrones adicionales de los multianiones es la culpable de que estos sistemas no sean estables. Obviamente la repulsión electrostática disminuye con el aumento del tamaño de los sistemas moleculares, y es

por esta razón que resulta mucho más simple encontrar dianiones en el caso de moléculas grandes. Entonces es interesante hacer la siguiente pregunta: ¿Cuál es el dianión molecular estable más pequeño? No se conoce respuesta a esta pregunta y hasta ahora el dianión molecular más pequeño conocido es el  $AX_3^{2-}$  ( $A = Li, Na$  o  $K$  y  $X = F$  o  $Cl$ ) predicho por Cederbaum [26] y que aún no ha sido observado en forma experimental. Con los resultados que encontramos en la literatura podemos decir que no quedan dudas de la existencia de grandes moléculas o clusters de moléculas pequeñas doble o múltiplemente ionizadas negativamente [25] y que resulta de gran interés el estudio de sistemas moleculares pequeños con exceso de uno o dos electrones. Para que se forme un ión molecular es evidente que la molécula neutra debe ser capaz de ligar un electrón extra. Es de gran interés actual estudiar como estas moléculas neutras son capaces de ligar electrones a través de los momentos multipolares. Dedicamos un capítulo entero de esta tesis al estudio de iones moleculares dipolares y cuadrupolares con exceso de 1 y 2 electrones.

Otros sistemas de interés, mucho menos estudiados, son las moléculas exóticas. Experimentos recientes [27, 28] en la producción de antihidrógeno (antiprotón y positrón) han despertado gran interés en el estudio de las interacciones entre átomos y antiátomos. La molécula exótica más simple es la formada por un hidrógeno y un antihidrógeno y ha sido tema de estudio en las últimas décadas [29]. También existen trabajos en la literatura que estudian la interacción entre el helio y el antihidrógeno [30, 31]. La formación de estos sistemas tiene aspectos interesantes que no están presentes en ninguna de las moléculas convencionales. Agregar un electrón a una molécula neutra con el objetivo de fabricar un ión negativo es un problema que está relacionado con la capacidad de ligar electrones que tenga el potencial multipolar de la misma. Agregar un positrón a una molécula o un átomo es un proceso que debe tener en cuenta distintos factores. El primero es similar al problema anterior y consiste en ver si el sistema formado por la molécula o el átomo y el positrón es capaz de formar estados ligados. El otro factor, completamente distinto, es el problema de aniquilación del par electrón-positrón. Este último aspecto genera un panorama extremadamente rico y diferente al de las moléculas convencionales. El interés en este tipo de sistemas ha crecido vertiginosamente en los últimos años acompañado por la posibilidad de realizar experimentos sorprendentes [27, 28, 32]. Dedicamos en este trabajo un capítulo completo al estudio de todos los aspectos y fenómenos mencionados, para la molécula exótica formada por un átomo de un electrón y carga nuclear  $Z$  y el antiátomo correspondiente (molécula  $Z - \bar{Z}$ ).

## 1.1. Estabilidad de Sistemas Atómicos y Moleculares

A lo largo de este trabajo estudiamos distintos sistemas moleculares pequeños como los descritos anteriormente. Si bien a esta altura muchos aspectos de sistemas moleculares pequeños ya han sido estudiados, existen muchas propiedades de estos que aún son desconocidas. El principal objetivo de este trabajo es el estudio de la estabilidad del estado fundamental de estos sistemas. Dados los parámetros que definen el sistema molecular, estamos interesados en determinar las condiciones en las cuales estos son estables y en cuales no. Además estudiamos en detalle la forma en la que estos sistemas pierden la estabilidad. Es decir que el presente trabajo se centra en el estudio del comportamiento crítico de problemas de pocos cuerpos en mecánica cuántica [33]. Para entender a que nos referimos con comportamiento crítico imaginemos que tenemos una molécula con un número  $N_e$  de electrones y  $N_k$  de átomos. Supongamos que podemos variar algunos parámetros de dicha molécula como la carga nuclear de sus átomos o la distancia internuclear (en la aproximación de masa nuclear infinita). Si como resultado de esto la configuración de la molécula

deja de ser estable, esta deberá modificar sus características para retornar a una situación de equilibrio. Esto puede suceder de diferentes formas. Las más conocidas son la ionización y la disociación. La primera corresponde a modificar el número  $N_e$  y lo que normalmente ocurre es que la molécula pierde un electrón. La segunda está relacionada con el número  $N_k$  y lo que suele ocurrir es que la molécula se fragmenta en dos o más subsistemas moleculares estables. Es interesante notar que en el caso de un átomo, a diferencia del caso molecular, la única posibilidad es la ionización. El valor del parámetro, ya sea carga nuclear o distancia internuclear, para el cual esto sucede, se denomina parámetro crítico. Este punto característico es el que nos interesa encontrar cuando estudiamos la estabilidad de un sistema atómico o molecular. Por estudio del comportamiento crítico nos referimos al estudio de los distintos observables del sistema, como por ejemplo la energía alrededor de dicho punto.

Para un átomo de carga nuclear  $Z$  existe un valor crítico  $Z_c \sim 0,911$  [34] que es el mínimo valor de la carga positiva necesaria para ligar dos electrones. Si suponemos que  $Z$  es una variable continua y nos acercamos a este valor crítico desde valores mayores, llega un momento en que el átomo ioniza, es decir, pierde uno de los electrones. Entonces podemos empezar a responder la primera pregunta para este caso en particular. Un átomo de carga nuclear  $Z = 1$  puede ligar dos electrones y es este resultado el que explica porque el ion  $H^-$  es estable. Para el caso de tres electrones el valor crítico de la carga nuclear es aproximadamente  $Z_c \sim 2,0$  [35], lo cual concuerda con el hecho experimental de que el ion  $He^-$  es inestable.

En el caso de moléculas, el estudio de estabilidad es técnicamente más complicado que en el caso atómico, no solo porque se pierden simetrías, sino también porque además del umbral de estabilidad de ionización, aparecen distintos umbrales de disociación (dependiendo de la configuración nuclear). Para moléculas simples con un electrón se puede ver que  $Z_c \sim 1,228$  y de esto podemos concluir que el  $H_2^+$  es un ión molecular estable.

## 1.2. Perspectivas y Organización del Trabajo

Si observamos las referencias citadas en la sección anterior, veremos que muchas de estas corresponden a trabajos actuales, y esto es lo que nos da una evidencia de que todavía hay mucho por hacer en este tema, ya sea mejorando los resultados existentes hasta el momento, como encontrando nuevos. A continuación y a modo de observación citaremos algunos de los problemas más interesantes que se pueden encontrar al estudiar estabilidad de sistemas moleculares.

- Obtener cotas para el máximo número de electrones que se pueden agregar a un sistema atómico o molecular sin que este pierda la estabilidad ( $N_c$ ), en particular para sistemas moleculares fuera de la aproximación de *Born-Oppenheimer*.
- Calcular los diagramas de estabilidad de sistemas moleculares en función de los parámetros que describen el mismo.
- Estudiar el comportamiento de la energía y otras magnitudes (valores de expectación, probabilidades de aniquilación, etc...) cerca del umbral para estos sistemas.

Son estos dos últimos puntos los que más nos interesan a nosotros y los que serán tratados en mayor detalle en este trabajo. Muchos autores como H. Hogreve y B. Simon siguen estudiando el problema de la estabilidad de sistemas atómicos y moleculares desde el punto de vista formal y

riguroso. Como ya hemos mencionado, las herramientas de cálculo disponibles en estos tiempos son un factor fundamental a la hora de tratar de explicar el comportamiento de sistemas cuánticos. Entre los sistemas atómicos pequeños, muy estudiados hasta el momento y los sistemas moleculares grandes para los cuales es muy complicado obtener resultados satisfactorios, existen las moléculas pequeñas, que son el eje principal de este trabajo. Es poco lo que se ha descubierto hasta el momento en cuanto a la estabilidad de estos pequeños sistemas. A lo largo de esta tesis doctoral haremos un estudio detallado de la estabilidad de sistemas moleculares diatómicos con dos electrones.

El trabajo está organizado de la siguiente manera. En el capítulo 2 hacemos una recopilación de los resultados rigurosos más relevantes sobre estabilidad de sistemas atómicos y moleculares, centrándonos en el problema de la máxima ionización y las cotas para  $N_c$ . En el capítulo 3 hacemos una introducción teórica al tema donde presentamos los resultados más importantes y útiles para el estudio del estado fundamental y el cálculo de propiedades críticas en sistemas atómicos y moleculares. En el capítulo 4 mostramos el desarrollo de un método original y eficiente para el cálculo de integrales de dos electrones en presencia de dos centros Coulombianos que luego utilizamos en la mayoría de los cálculos realizados en este trabajo. En el capítulo 5 presentamos el estudio de las propiedades críticas de moléculas hidrogenoides o moléculas diatómicas con dos electrones. Estudiamos detalladamente dos fenómenos muy diferentes, la ionización y la disociación. El capítulo 6 está dedicado al estudio de la estabilidad de moléculas dipolares y cuadrupolares con uno y dos electrones. Aquí comprobamos la posibilidad de que un sistema molecular de carga neta nula sea capaz de ligar dos electrones extras gracias a su potencial dipolar. En el capítulo 7 estudiamos las propiedades críticas de una molécula exótica. Es interesante analizar, desde el punto de vista físico y matemático, el comportamiento de un sistema formado por un átomo y un antiátomo. El estudio de la interacción entre la materia y la antimateria nos presenta algunos conceptos nuevos, ya no solo podemos tener ionización y disociación, aquí las partículas que conforman el sistema se pueden aniquilar entre si. En el capítulo 8 realizamos el estudio de estos sistemas moleculares utilizando una aproximación semiclásica más simple y comparamos los resultados con los obtenidos en los capítulos anteriores. Finalmente en 9 desarrollamos las conclusiones de esta tesis doctoral.

# Capítulo 2

## Estabilidad de Sistemas Atómicos y Moleculares: Resultados Rigurosos

Es mucho lo que aún no se sabe sobre el comportamiento crítico de sistemas pequeños como átomos y moléculas. Una de las preguntas más resonantes en el presente de la física atómica y molecular es "¿Cuántos electrones se pueden agregar al sistema sin que se pierda la estabilidad?" (Máxima ionización del sistema). Existe un esfuerzo muy grande por tratar de encontrar una respuesta satisfactoria a esta pregunta. El problema que descubre este interrogante es altamente no trivial y resulta casi imposible tratarlo en forma general. Vemos en este capítulo algunos de los intentos más acertados por tratar de entender el problema. Otro tema de gran interés, y sobre el que hay menos resultados aún en la bibliografía, es qué sucede en el momento que la estabilidad se pierde.

A continuación hacemos una recopilación de resultados formales [36, 37] y otros no tanto que intentan explicar el problema de la máxima ionización negativa de átomos y moléculas. Todos los resultados expuestos en esta sección y en el resto del trabajo fueron obtenidos en la aproximación de masa nuclear infinita (Born-Oppenheimer orden cero). En esta aproximación los núcleos atómicos se encuentran fijos en posiciones  $R_i$ , y estudiamos las soluciones de la ecuación de Schrödinger para los electrones en presencia del potencial generado por los núcleos.

### 2.1. Átomos

Para la descripción de un átomo necesitamos dos parámetros, la carga nuclear  $Z$  y el número de electrones  $N$ . Entonces un átomo de  $N$  electrones se puede modelar por el siguiente Hamiltoniano en unidades atómicas (ua), es decir  $\hbar = |e| = m_e = 1$

$$\mathcal{H}(Z, N) = \sum_{i=1}^N h_i(Z) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.1)$$

donde

$$h_i = \frac{1}{2} \vec{p}_i^2 - \frac{Z}{|\vec{x}_i|}, \quad (2.2)$$

es un operador de una partícula que tiene en cuenta la energía cinética del electrón y la energía Coulombiana de interacción con el núcleo. El segundo término del Hamiltoniano consiste en la

suma de los términos de interacción electrón-electrón.

El espectro de este Hamiltoniano  $\sigma(\mathcal{H})$ , como el de cualquier otro operador autoadjunto [1], es un subconjunto de la recta real y se puede descomponer en dos partes disjuntas

$$\sigma(\mathcal{H}) = \sigma_d(\mathcal{H}) \cup \sigma_c(\mathcal{H}). \quad (2.3)$$

La primera corresponde al espectro discreto y es donde se encuentran los autovalores de  $\mathcal{H}$  que tienen multiplicidad finita. En la segunda parte se encuentra el resto del espectro, dentro de esta están, entre otros, los estados de scattering (espectro continuo). El estado fundamental del sistema de  $N$  electrones se puede definir como:

$$E_o(Z, N) = \inf \sigma(\mathcal{H}(Z, N)), \quad (2.4)$$

y la energía del umbral del sistema

$$\mathcal{E}_u = \inf \sigma_c(\mathcal{H}). \quad (2.5)$$

Si estudiamos el comportamiento del estado fundamental de un átomo de  $N$  electrones en función del parámetro  $Z$  podemos encontrar el valor de  $Z$  ( $Z_c$ ) para el cual  $E_o(Z_c) = \mathcal{E}_u$ . Este valor de la carga nuclear es el valor crítico para el cual el átomo ioniza.

Ahora presentaremos los resultados más destacados para los átomos

**Teorema 1** [38] *Sea  $\mathcal{H}$  un Hamiltoniano de la forma (2.1), entonces se cumple*

- *Cualquier autovalor de  $\mathcal{H}$  diferente al umbral es de multiplicidad finita*
- *Los autovalores sólo se pueden acumular en el umbral, y sólo desde abajo*
- *El conjunto  $\{E \in \sigma(\mathcal{H}) / E \text{ es un autovalor o el umbral de } \mathcal{H}\}$  es cerrado y numerable*

Este teorema nos provee información sobre las características principales del espectro de nuestro sistema. El siguiente resultado nos da información sobre el comportamiento de ionización del sistema

**Teorema 2** [39] *Para el Hamiltoniano definido en la ecuación (2.1) se cumple que*

$$\sigma_c(\mathcal{H}(Z, N)) = [E_o(Z, N - 1), \infty), \quad (2.6)$$

donde  $E_o$  no es necesariamente un estado ligado.

Este teorema establece que para ionizar un sistema debemos invertir suficiente energía para remover el electrón mas debilmente ligado.

Ahora nos centraremos en la siguiente pregunta: "¿Cuántos estados ligados tiene  $\mathcal{H}(Z, N)$ ?. La respuesta general a esta pregunta puede ser una de las siguientes tres

- Infinitos estados ligados
- Un número finito de estados ligados
- Ningún estado ligado

El primer resultado que veremos es consecuencia de hacer una simple observación, el electrón mas externo ve la carga apantallada  $Z - (N - 1)$  debida al nucleo y a los otros  $N - 1$  electrones. Entonces si definimos  $\nu_{el}$  como el número de estados ligados de  $\mathcal{H}(Z, N)$  podemos escribir el siguiente resultado

**Teorema 3** *Si  $N < Z + 1$  entonces  $\nu_{el} = \infty$ .*

Este resultado responde nuestra incógnita para los átomos con suficiente carga positiva. Veamos ahora un resultado un poco menos evidente

**Teorema 4** [40] *Para todo número positivo  $a$  existe un valor de la carga nuclear  $Z_a$  tal que si  $Z > Z_a$  y  $N > aZ$ , entonces para algunas constantes  $b > 0$  y  $c > 0$  se cumple*

$$\nu_{el}(N, Z) < ca^{-3b}(\log Z)^{4b}. \quad (2.7)$$

Volvamos ahora a una de nuestras primeras preguntas. Estamos interesados en cuantos electrones puede tener un átomo, es decir, queremos encontrar el número crítico  $N_c(Z)$  de electrones para el cual existen estados ligados de  $\mathcal{H}(Z, N_c)$  y el espectro discreto de  $\mathcal{H}(Z, N_c + 1)$  es el conjunto vacío. La definición rigurosa de  $N_c$  es la siguiente

$$N_c(Z) = \text{mín} \{(N_0 / \sigma_d(\mathcal{H}(Z, N_0 + 1)) = \emptyset\}, \quad (2.8)$$

de la misma forma podemos definir un valor crítico para la carga nuclear  $Z_c$ , algo que nos será de mucha utilidad a lo largo de los capítulos siguientes,

$$Z_c(N) = \text{ínf} \{(Z_0 > 0 / \sigma_d(\mathcal{H}(Z_0, N)) \neq \emptyset\}. \quad (2.9)$$

En el campo de resultados rigurosos lo único que existe para estos valores críticos son cotas. Veamos los siguientes resultados

**Teorema 5** [41] *Para valores de  $Z \gg 1$  el valor crítico  $N_c$  se comporta de la siguiente manera*

$$N_c(Z) = Z + \mathcal{O}(Z^a), \quad (2.10)$$

donde  $a < 1$  es una constante positiva

De este teorema se desprende el siguiente resultado

$$\lim_{Z \rightarrow \infty} \frac{N_c(Z)}{Z} = 1. \quad (2.11)$$

Y evidentemente no es mucha la información que estos resultados proveen. Veamos ahora uno de los resultados matemáticamente más elegantes que hay en este tema. Este teorema fue demostrado por E. Lieb en 1984 [42] y es, hasta el día de hoy, la mejor cota rigurosa para el valor de  $N_c$

**Teorema 6** [42] *En un sistema estable el máximo número de electrones que puede tener un átomo de carga nuclear  $Z$  se puede acotar de la siguiente manera*

$$N_c(Z) < 2Z + 1. \quad (2.12)$$

Este resultado es, desde el punto de vista matemático, totalmente impecable. Pero en la práctica no es de gran utilidad. Por ejemplo, en el caso del helio ( $Z = 2$ ), este teorema nos dice que el número de electrones va a ser menor que 5, y se sabe que el  $He^-$  es un ion inestable, o sea que no puede tener más de dos electrones.

## 2.2. Moléculas

El problema de sistemas moleculares es aún más complicado que el caso atómico. Para empezar el problema se divide en dos

- Estabilidad electrónica (Ionización)
- Estabilidad nuclear (Disociación)

Tratamos a los sistemas moleculares en la aproximación de Born-Oppenheimer. Supongamos que tenemos  $K$  núcleos en la posición  $\vec{R}_k$  y de carga nuclear  $Z_k$  con  $k = 1, 2, \dots, K$ . El Hamiltoniano será

$$\mathcal{H}(\{\vec{R}_k, Z_k\}_{k=1}^K, N) = \mathcal{H}_e(\{\vec{R}_k, Z_k\}_{k=1}^K, N) + \sum_{i < j}^N \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \quad (2.13)$$

donde

$$\mathcal{H}_e(\{\vec{R}_k, Z_k\}_{k=1}^K, N) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^K \left[ \frac{1}{2} \vec{p}_j^2 - \frac{Z_k}{|\vec{x}_j - \vec{R}_k|} \right] + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.14)$$

El teorema (1) para el caso atómico sigue valiendo en el caso de moléculas y tiene exactamente la misma forma [38]. El segundo teorema se debe modificar un poco, veamos

**Teorema 7** [39] *Para el Hamiltoniano definido en la ecuación 2.13 y para  $\vec{R}_i \neq \vec{R}_j$  se cumple*

$$\sigma_c(\mathcal{H}(\{\vec{R}_k, Z_k\}_{k=1}^K, N)) = [E_0^e(\{\vec{R}_k, Z_k\}_{k=1}^K, N - 1) + \sum_{i < j}^N \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \infty). \quad (2.15)$$

Debemos notar que en el caso molecular el número de estados ligados que tiene un anión varía con la distancia que separa a los núcleos, y esto es un concepto nuevo que introduce una gran diferencia con el caso atómico. El teorema (2) también vale en el caso molecular [39], es decir que si

$$N < \sum_{k=1}^K Z_k + 1, \quad (2.16)$$

tenemos infinitos estados ligados.

Podemos definir el valor crítico de  $N$  de la misma forma que en el caso atómico

$$N_c(\{\vec{R}_k, Z_k\}_{k=1}^K) = \min\{N_0 / \sigma_d(\mathcal{H}(\{\vec{R}_k, Z_k\}_{k=1}^K, N_0 + 1)) = \emptyset\}. \quad (2.17)$$

Se puede probar que la cota de Lieb sigue valiendo [43]

**Teorema 8** *El número máximo  $N_c(\{\vec{R}_k, Z_k\}_{k=1}^K)$  de electrones tal que  $\mathcal{H}(\{\vec{R}_k, Z_k\}_{k=1}^K, N_c)$  sigue teniendo un estado ligado, se puede estimar de la siguiente forma*

$$N_c(\{\vec{R}_k, Z_k\}_{k=1}^K) < 2 \sum_{k=1}^K Z_k + 1, \quad (2.18)$$

para todo  $\vec{R}_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, K$ .

Lo que se observa en esta cota es que es independiente de la configuración de los núcleos, con lo cual es evidente que para el caso molecular es una cota aún peor que para el caso atómico. Recapitulando podemos ver que los resultados que hemos presentado para sistemas moleculares son de mucha menor utilidad que los existentes para el caso atómico. A esto debemos sumar el hecho de que los cálculos numéricos se vuelven más complicados.

A pesar que los resultados rigurosos que hemos visto no sirven para obtener conclusiones de gran utilidad, en la práctica sabemos que, como mencionamos anteriormente, hoy en día la capacidad cálculo numérico nos brinda la oportunidad de encarar estos problemas de otra manera. Los métodos existentes, como *Hartre-Fock* [1] y *Teoría de Funcional Densidad* [14] combinados con las herramientas de cálculo actuales nos permiten obtener muy buenos resultados. Como ejemplo podemos citar el caso del  $Ca^-$  [44] considerado, inicialmente, como un ion inestable. Tiempo después y simultáneamente, cálculos numéricos y resultados experimentales verificaron la existencia del ion  $Ca^-$ . En los últimos tiempos se pudo determinar el valor de  $Z_c$  para distintos casos. Entre los más destacados se encuentran la determinación de  $Z_c$  para  $N = 10$  [43] y la verificación de que el dianión  $Te^{2-}$  ( $N = 54$ ) es inestable [43]. A fines del siglo pasado se logró demostrar la estabilidad de algunos dianiones moleculares utilizando métodos numéricos y distintas técnicas experimentales. Entre los mas conocidos se encuentran [20] los dianiones de silicio y carbón como el  $SiC_6^{2-}$ , los de berilio y carbón como los  $BeC_{2n}^-$  ( $n = 2 - 7$ ) y los  $Be_2C_n^{2-}$  ( $n = 6, 10$ ) y algunos otros estructuralmente más complicados como el  $O(BN)_4^{2-}$ . En el caso de los trianiones es mucho menos lo que se sabe hasta el momento. Recientemente en un trabajo teórico de Cederbaum [45] se obtuvieron algunas evidencias de la existencia del trianión  $N(BF_3)_4^{3-}$ . Finalmente, no existen evidencias en la literatura de la existencia de tetraaniones aislados estables.

## Capítulo 3

# Propiedades Críticas en Mecánica Cuántica

Nuestro principal objetivo es el entendimiento del comportamiento crítico de sistemas moleculares pequeños. Cualquier sistema molecular está caracterizado por un conjunto de parámetros  $\{\lambda_i\}$  que pueden representar distancias internucleares, cargas nucleares, momentos dipolares o cuadrupolares, etc. Por lo tanto nuestro interés se reduce al estudio del comportamiento crítico de un Hamiltoniano  $\mathcal{H}(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  como función de los parámetros  $\{\lambda_i\}$ . Entendemos por punto crítico los valores de los parámetros  $\{\lambda_i\}$  para los cuales el sistema molecular pierde su estabilidad. Esta pérdida de estabilidad puede ocurrir de diversas formas. Entre las más comunes se encuentra la ionización del sistema en la cual un átomo o una molécula pierden uno o más electrones. Otra forma en la cual sistemas moleculares pueden perder la estabilidad es por el mecanismo de disociación. Aquí encontramos que para ciertos valores de los parámetros al sistema le conviene fragmentarse en dos o más subsistemas. Finalmente existen algunas formas un poco más extrañas de que un sistema molecular pierda estabilidad. En el caso de moléculas exóticas, formadas por partículas y antipartículas, existe la posibilidad de la aniquilación como mecanismo de pérdida de estabilidad.

Para graficar en forma simple el estudio de las propiedades críticas en sistemas cuánticos supongamos que tenemos un átomo de carga nuclear (o número atómico)  $Z$  con  $N$  electrones. En este caso es evidente que nuestro Hamiltoniano tiene un solo parámetro, la carga nuclear  $Z$ , y el único mecanismo posible para perder la estabilidad es la ionización. Estamos interesados en el estudio del estado fundamental de este sistema  $E_0^N(Z)$  en función del parámetro  $Z$ . Nuestro primer objetivo es encontrar cuando el estado fundamental alcanza el fondo del continuo, y esto ocurre cuando el estado fundamental del sistema con  $N$  electrones iguala la energía del umbral, es decir, la energía del sistema con  $N - 1$  electrones.

$$E_0^N(Z_c) = E_0^{N-1}(Z_c) \quad (3.1)$$

La ecuación (3.1) nos permite definir de manera unívoca el parámetro crítico  $Z_c$ , es decir el valor de la carga del átomo para la cual el sistema ioniza o el estado fundamental alcanza el fondo del continuo. Además de encontrar el punto crítico, o los puntos críticos en casos un poco más complejos que el ejemplo citado, también estamos interesados en estudiar como se comporta el sistema cerca de dichos puntos. Para esto se introduce el concepto de exponente crítico. Para cada observable del sistema se puede definir un exponente crítico que caracteriza el comportamiento de dicho observable cerca del punto crítico. La definición rigurosa y la forma de calcular estos exponentes será discutida en forma detallada en la sección 3.2.

En este capítulo desarrollamos los métodos generales que utilizamos para el estudio de las propiedades críticas de sistemas moleculares pequeños. Estos métodos son completamente generales y pueden ser aplicados a cualquier sistema que se pueda describir a través de un Hamiltoniano. Además, algunos de estos métodos no son específicos para el estudio de propiedades críticas, y son útiles para el cálculo de cualquier propiedad electrónica en sistemas atómicos y moleculares.

### 3.1. El Método Variacional

El método variacional es uno de los métodos más conocidos y utilizados para la obtención de resultados aproximados en mecánica cuántica. Supongamos que nuestro sistema atómico o molecular está bien descrito por un Hamiltoniano  $\mathcal{H}$ . La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que debemos resolver para obtener los autoestados del sistema es

$$\mathcal{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad (3.2)$$

donde el mínimo atuovalor de  $\mathcal{H}$ ,  $E_0$ , corresponde al estado fundamental ( $\Psi_0$ ).

Sea  $\phi$  cualquier función normalizada, bien comportada y que obedece las mismas condiciones de contorno que  $\Psi_0$ , entonces el principio variacional establece que

$$\Lambda = \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle \geq E_0. \quad (3.3)$$

donde la igualdad se cumple si y solo si  $\phi = \Psi_0$ . La función  $\phi$  es conocida como función de prueba y no tiene más restricciones que las ya mencionadas. Es de esperar que mientras mejor se elija esta función (mas parecida a la real) mejor será el resultado obtenido.

Una forma de la función de prueba muy utilizada es la siguiente

$$\phi = \sum_n^N a_n \Phi_n, \quad (3.4)$$

donde  $\{\Phi_n\}$  es una base completa del espacio de Hilbert en el que estamos trabajando. Como podemos ver en (3.4) hemos realizado la expansión de la función de prueba utilizando  $N$  funciones linealmente independiente que definen un subespacio de nuestro espacio de Hilbert. Las funciones  $\Phi_i$  no necesariamente deben ser ortogonales entre si y por lo tanto necesitamos definir la integral de 'overlap'

$$S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle. \quad (3.5)$$

Además definimos

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | \mathcal{H} | \Phi_j \rangle, \quad (3.6)$$

y entonces, de la misma forma que en (3.3), podemos escribir

$$\Lambda = \frac{\sum_{i,j}^N a_i^* a_j H_{ij}}{\sum_{i,j}^N a_i^* a_j S_{ij}}. \quad (3.7)$$

La idea de este método, conocido como el método variacional de Rayleigh-Ritz, es minimizar la expresión (3.7) con respecto a los coeficientes  $a_i$ . Es fácil ver que esto es equivalente a la resolución del problema generalizado de autovalores

$$\det(H - \Lambda S) = 0. \quad (3.8)$$

Al resolver este problema algebraico se obtienen  $N$  autovalores y autovectores. La mejor cota para la energía del estado fundamental de nuestro sistema está dada por la mínima raíz de la ecuación (3.8) (mínimo autovalor del problema generalizado de autovalores). La resolución del problema generalizado de autovalores merece algunos comentarios, ya que será de gran importancia en el resto del trabajo. El problema a resolver es el siguiente

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_i = \Lambda_i \mathbf{S} \cdot \mathbf{x}_i, \quad (3.9)$$

donde  $\mathbf{x}_i$  son los autovectores y  $\Lambda_i$  los autovalores. Si la matriz  $\mathbf{S}$  es no singular, podemos hacer lo siguiente

$$\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_i = \Lambda_i \mathbf{x}_i. \quad (3.10)$$

En el caso de los sistemas atómicos y moleculares  $\mathbf{H}$  y  $\mathbf{S}$  son matrices reales y simétricas, y  $\mathbf{S}$  es definida positiva. El problema es que la matriz  $\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{H}$  no es simétrica. Para recuperar el problema de autovalores simétrico es conveniente realizar la descomposición  $\mathbf{S} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}^T$ , conocida como la descomposición de *Cholesky*. Haciendo esto y multiplicando la ecuación (3.9) por  $\mathbf{L}^{-1}$  obtenemos

$$\mathbf{C} \cdot (\mathbf{L}^T \cdot \mathbf{x}_i) = \Lambda_i (\mathbf{L}^T \cdot \mathbf{x}_i), \quad (3.11)$$

donde

$$\mathbf{C} = \mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L}^{-1})^T. \quad (3.12)$$

La matriz  $\mathbf{C}$  es simétrica y tiene los mismos autovalores que el sistema (3.9), pero los autovectores deben ser multiplicados por  $(\mathbf{L}^T)^{-1}$  para recuperar los originales. Resumiendo, la idea es elegir una base, calcular los elementos de matriz (3.6) y (3.5) y realizar la descomposición de Cholesky para obtener la matriz  $\mathbf{C}$ . Finalmente diagonalizamos la matriz  $\mathbf{C}$  y nos quedamos con el mínimo autovalor que es la mejor cota del estado fundamental.

El método variacional ha sido utilizado para la estimación de la energía del estado fundamental de muchos sistemas atómicos y moleculares. La calidad de los resultados que se obtienen dependen principalmente de dos factores. El primero está relacionado con la base que elegimos para realizar el estudio de nuestro sistema. Es conveniente hacer una inspección de las simetrías del problema a encarar y tratar que la base refleje las mismas. Como dijimos al principio de esta sección, mientras más parecida a la función de onda real del sistema, mejor serán nuestros resultados aproximados. El segundo factor está relacionado con detalles más técnicos. Es evidente, por completitud, que si podemos utilizar los infinitos elementos de nuestra base el resultado que vamos a obtener es el exacto. Claramente esto no es posible, pero mientras más elementos de la base podamos utilizar más cerca del resultado exacto estamos. Este último factor está íntimamente relacionado con la capacidad de cálculo, ya que mientras más elementos de la base utilizemos mayor será la matriz que debemos diagonalizar. En este trabajo lo que se intenta es una combinación de ambos factores, es decir, tratamos de elegir buenas bases para la descripción de nuestros sistemas e intentamos utilizar el mayor número de elementos de la base que podamos. Es interesante destacar que el

método variacional no es una aproximación controlada. Sin embargo podemos sistematizar el estudio mediante esta técnica, en función del número de funciones de la base que se utilizan para realizar el cálculo variacional, para obtener una aproximación controlada. Si  $\Lambda_0^{(N)}$  es el mínimo autovalor del problema variacional (3.8) con  $N$  funciones de la base, lo único que podemos asegurar es que este valor es una cota superior para el estado fundamental exacto. Se puede demostrar que si  $N' > N$  entonces

$$\Lambda_0^{(N)} \geq \Lambda_0^{(N')} > E_0, \quad (3.13)$$

y además, como la base es completa, sabemos que  $\Lambda_0^{(N \rightarrow \infty)} \rightarrow E_0$ . Por lo tanto podemos construir una sucesión de valores  $\Lambda_0^{(N)}$  en función de  $N$  y analizar su convergencia para obtener valores aproximados de la energía del estado fundamental del sistema. Esta última observación es la base del método que estudiamos en la sección siguiente.

## 3.2. Ecuaciones de FSS en Mecánica Cuántica

Desarrollamos aquí el método conocido como Escaleo de tamaño finito (del inglés *Finite Size Scaling - FSS*) para el cálculo de propiedades críticas en sistemas atómicos y moleculares. Por tamaño finito nos referimos al número de elementos de una base completa usados para expandir la función de onda exacta de un Hamiltoniano dado. Como podemos observar en el último párrafo de la sección anterior, somos capaces de obtener valores aproximados del estado fundamental del sistema estudiando el comportamiento de las cotas variacionales en función del tamaño de la base. De la misma forma, si queremos encontrar el valor del parámetro crítico  $\lambda_c$  y truncamos nuestro Hamiltoniano a orden  $N$ , lo que encontramos es un valor aproximado del parámetro crítico  $\lambda_c^{(N)}$  que, en el límite  $N \rightarrow \infty$ , asumimos debe converger al valor exacto. Esta técnica es lo que conocemos como escaleo de tamaño finito (FSS) en mecánica cuántica.

La idea en esta sección es desarrollar un método que nos permita calcular parámetros y exponentes críticos para sistemas atómicos y moleculares. Proponemos Hamiltonianos de la forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V_\lambda, \quad (3.14)$$

donde  $\mathcal{H}_0$  es independiente del parámetro  $\lambda$ . Definimos el punto  $\lambda_c$  como el punto donde un estado ligado alcanza el fondo del continuo. Suponemos, sin pérdida de generalidad que el Hamiltoniano (3.14) tiene un estado ligado  $E_\lambda$  para  $\lambda > \lambda_c$  y que  $E_{\lambda_c} = 0$ . El objetivo principal será la obtención del punto crítico  $\lambda_c$  y el exponente crítico  $\alpha$  de la energía definido de la siguiente manera

$$E_\lambda \sim (\lambda - \lambda_c)^\alpha \quad \text{para } \lambda \rightarrow \lambda_c^+. \quad (3.15)$$

Un método muy utilizado para la obtención de soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger es el método variacional de Rayleigh-Ritz que describimos en la sección anterior. Sea  $\{\Phi_n\}$  una base completa independiente de  $\lambda$ , entonces el estado fundamental se puede escribir como en (3.4)

$$\Psi_\lambda = \sum_n a_n(\lambda) \Phi_n, \quad (3.16)$$

donde  $n$  hace referencia a un conjunto de números cuánticos. Para obtener los resultados exactos debemos escribir (3.16) con infinitos términos. Como en la práctica esto no es posible, debemos

truncar esta serie a orden  $N$ , con lo cual obtenemos soluciones aproximadas. En este caso el Hamiltoniano se reemplaza por una matriz  $H^{(N)}$  de dimensión  $M(N) \times M(N)$ , donde  $M(N)$  es el número de elementos de la base truncada a orden  $N$ . Si aplicamos el método variacional obtenemos la aproximación a orden  $N$  para la energía del estado fundamental de la siguiente forma

$$E_\lambda^{(N)} = \min_i \{\Lambda_i^{(N)}\}, \quad (3.17)$$

donde  $\{\Lambda_i^{(N)}\}$  son los autovalores de la matriz  $H^{(N)}$  y la función de onda truncada que aproxima la autofunción (3.16) viene dada por la expresión

$$\Psi_\lambda^{(N)} = \sum_n^{M(N)} a_n^{(N)}(\lambda) \Phi_n, \quad (3.18)$$

donde los coeficientes  $a_n^{(N)}$  corresponden a las componentes del autovector del estado fundamental de  $H^{(N)}$ . De la misma forma podemos escribir el valor de expectación de cualquier operador  $\mathcal{O}$  a orden  $N$

$$\langle \mathcal{O} \rangle_\lambda^{(N)} = \sum_{n,m}^{M(N)} a_n^{(N)}(\lambda)^* a_m^{(N)}(\lambda) \mathcal{O}_{n,m}, \quad (3.19)$$

donde  $\mathcal{O}_{n,m}$  son los elementos de matriz del operador  $\mathcal{O}$  en la base  $\{\Phi_n\}$ . En general el valor de expectación del operador  $\mathcal{O}$  no es analítico en el punto crítico  $\lambda_c$ , y podemos definir un exponente crítico  $\mu_{\mathcal{O}}$  para el mismo mediante la relación

$$\langle \mathcal{O} \rangle_\lambda \sim (\lambda - \lambda_c)^{\mu_{\mathcal{O}}} \quad \text{para } \lambda \rightarrow \lambda_c^+. \quad (3.20)$$

A diferencia de  $\langle \mathcal{O} \rangle_\lambda$ , la cantidad  $\langle \mathcal{O} \rangle_\lambda^{(N)}$  sí es analítica en  $\lambda = \lambda_c$ . Esto se debe a que  $\langle \mathcal{O} \rangle_\lambda^{(N)}$  es una suma finita de términos analíticos, y evidentemente esto no puede tener singularidades a menos que tomemos el límite  $N \rightarrow \infty$ . Ahora vamos a asumir la existencia de una función de scaling  $F_{\mathcal{O}}$  para las magnitudes truncadas tal que

$$\langle \mathcal{O} \rangle_\lambda^{(N)} \sim \langle \mathcal{O} \rangle_\lambda F_{\mathcal{O}}(N|\lambda - \lambda_c|^\nu), \quad (3.21)$$

con diferentes funciones  $F_{\mathcal{O}}$  para cada operador, pero con un único exponente  $\nu$ . Como  $\langle \mathcal{O} \rangle_\lambda^{(N)}$  es una función analítica en  $\lambda$  podemos obtener el comportamiento asintótico de  $F_{\mathcal{O}}$  a partir de las ecuaciones (3.20) y (3.21)

$$F_{\mathcal{O}}(x) \sim x^{-\mu_{\mathcal{O}}/\nu}. \quad (3.22)$$

Finalmente para valores grandes de  $N$ , las ecuaciones (3.21) y (3.22) implican que

$$\langle \mathcal{O} \rangle_{\lambda_c}^{(N)} \sim N^{-\mu_{\mathcal{O}}/\nu}. \quad (3.23)$$

Ahora veamos como calcular los exponentes críticos. Empecemos por definir la siguiente función

$$\Delta_{\mathcal{O}}(\lambda, N, N') = \frac{\ln \left( \langle \mathcal{O} \rangle_\lambda^{(N)} / \langle \mathcal{O} \rangle_\lambda^{(N')} \right)}{\ln(N'/N)}, \quad (3.24)$$

resulta evidente de (3.23) que

$$\Delta_{\mathcal{O}}(\lambda_c, N, N') = \frac{\mu_{\mathcal{O}}}{\nu}. \quad (3.25)$$

Esta expresión es independiente de los valores de  $N$  y  $N'$ , entonces para cualquier valor de  $N$ ,  $N'$  y  $N''$  las curvas definidas por la ecuación (3.24) se cortan en el punto crítico, es decir

$$\Delta_{\mathcal{O}}(\lambda_c, N, N') = \Delta_{\mathcal{O}}(\lambda_c, N, N'') \quad \forall N, N', N''. \quad (3.26)$$

Usando estos resultados podemos obtener el exponente crítico  $\alpha$  correspondiente a la energía. Para esto hacemos  $\mathcal{O} = \mathcal{H}$  en la ecuación (3.25) con  $\mu_{\mathcal{O}} = \alpha$  y entonces

$$\Delta_{\mathcal{H}}(\lambda_c, N, N') = \frac{\alpha}{\nu}. \quad (3.27)$$

Para obtener el exponente  $\alpha$  debemos eliminar el exponente  $\nu$  de la ecuación (3.27). Podemos usar el teorema de *Hellmann-Feynman*,

$$\frac{\partial E_{\lambda}}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} = \left\langle \frac{\partial V_{\lambda}}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}. \quad (3.28)$$

de la ecuación (3.15) vemos que

$$\frac{\partial E_{\lambda}}{\partial \lambda} \sim (\lambda - \lambda_c)^{\alpha-1} \quad \text{para } \lambda \rightarrow \lambda_c^+. \quad (3.29)$$

Por lo tanto si hacemos  $\mathcal{O} = \partial V_{\lambda} / \partial \lambda$  en la ecuación (3.25) obtenemos

$$\Delta_{\partial V_{\lambda} / \partial \lambda}(\lambda_c, N, N') = \frac{\alpha - 1}{\nu}, \quad (3.30)$$

que junto a la ecuación (3.27) nos permite calcular tanto el exponente  $\alpha$  como el exponente  $\nu$ . Definamos una nueva función

$$\Gamma_{\alpha}(\lambda, N, N') = \frac{\Delta_{\mathcal{H}}(\lambda, N, N')}{\Delta_{\mathcal{H}}(\lambda, N, N') - \Delta_{\partial V_{\lambda} / \partial \lambda}(\lambda, N, N')}, \quad (3.31)$$

que es independiente de  $N$  y  $N'$  en el punto crítico  $\lambda_c$  y que además nos proporciona el valor del exponente crítico  $\alpha$ ,

$$\alpha = \Gamma_{\alpha}(\lambda_c, N, N'). \quad (3.32)$$

El exponente  $\nu$  se obtiene en forma trivial a partir de la ecuación (3.27)

$$\nu = \frac{\alpha}{\Delta_{\mathcal{H}}(\lambda_c, N, N')} = \frac{\Gamma_{\alpha}(\lambda_c, N'', N''')}{\Delta_{\mathcal{H}}(\lambda_c, N, N')}. \quad (3.33)$$

A esta altura del trabajo ya estamos en condiciones de calcular los exponentes críticos. Debemos tener en cuenta que todas estas ecuaciones son válidas como expresiones asintóticas ( $N \rightarrow \infty$ ), pero cuando truncamos la base obtenemos valores únicos de  $\lambda_c^{(N)}$ ,  $\alpha^{(N)}$  y  $\nu^{(N)}$ . Podemos entonces calcular dichos valores para distintos valores de  $N$  y analizar la convergencia de la sucesión para obtener resultados aproximados de los exponentes y parámetros críticos. Estudios anteriores en mecánica estadística [46] han demostrado que la convergencia es más rápida cuando la diferencia entre  $N$ ,  $N'$  y  $N''$  es lo más pequeña posible. En este trabajo se determinarán los valores del parámetro crítico  $\lambda_c$  y del exponente  $\alpha$  para distintos sistemas moleculares.

### 3.2.1. Extensión a más de un Parámetro

Veamos como se modifican algunas de las ecuaciones cuando trabajamos con sistemas moleculares cuyos Hamiltonianos están descriptos por más de un parámetro. En la mayoría de los sistemas atómicos y moleculares la energía del umbral ( $\mathcal{E}_u$ ) no es nula. Así que incluimos en esta sección las modificaciones necesarias para trabajar con  $\mathcal{E}_u \neq 0$ . La generalización es directa, pero hacemos referencia a estas ya que la mayoría de los sistemas que tratamos están descriptos por más de un parámetro y  $\mathcal{E}_u \neq 0$ .

Ahora queremos estudiar el Hamiltoniano  $\mathcal{H}(\lambda_1, \dots, \lambda_k)$  en función de un conjunto de parámetros  $\{\lambda_i\}$ .

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k), \quad (3.34)$$

donde  $\mathcal{H}_0$  es independiente de  $\lambda_i$ . Lo que hacemos en todos nuestros cálculos es mover uno de los parámetros  $\lambda_i$  manteniendo constante  $\lambda_{j \neq i}$ . Asumimos sin pérdida de generalidad que el Hamiltoniano (3.34) tiene un estado ligado  $E(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k)$  para  $\lambda_i > \lambda_i^c \quad \forall i$ , que alcanza el fondo del continuo en  $\lambda_i = \lambda_i^c$ . De la misma forma que para un solo parámetro, el comportamiento asintótico de  $E(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k)$  cerca de  $\lambda_i^c$  define el exponente crítico  $\alpha_i$ . En el caso de sistemas con uno o dos electrones en la aproximación de Born-Oppenheimer existe un solo umbral y por lo tanto  $\alpha_i = \alpha \quad ; i = 1, \dots, k$ . El caso de la disociación en la aproximación de masa nuclear infinita se trata de una manera diferente y lo veremos en forma detallada en el capítulo 5.

$$E(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k) - \mathcal{E}_u(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k) \underset{\lambda_i \rightarrow \lambda_i^c+}{\sim} (\lambda_i - \lambda_i^c)^\alpha \quad \lambda_{j \neq i} \text{ Constante}, \quad (3.35)$$

donde  $\mathcal{E}_u$  es función de un subconjunto de los parámetros  $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k\}$ . Siguiendo el mismo procedimiento de la sección anterior elegimos una base completa  $\{\Phi_n\}$  independiente de los parámetros  $\lambda_i$  para expandir el estado fundamental

$$\Psi_{\{\lambda_i\}} = \sum_n a_n(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k) \Phi_n. \quad (3.36)$$

El menor autovalor de la matriz  $H^{(N)}$  que surge de la expansión (3.36) es cota para la energía del estado fundamental  $E_0^{(N)}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k)$  y los elementos del autovector correspondiente  $a_n^{(N)}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k)$  son los necesarios para evaluar la función de onda del estado fundamental  $\Psi_{0\{\lambda_i\}}^{(N)}$ . Ya estamos en condiciones de calcular los parámetros críticos ( $\lambda_i^{c(N)}$ )

$$[E_0^{(N)}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k) - \mathcal{E}_u(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k)] \Big|_{\lambda_i = \lambda_i^{c(N)}} = 0. \quad (3.37)$$

Y de esta forma podemos obtener el diagrama de estabilidad del estado fundamental en el espacio de  $k$  dimensiones.

De aquí en adelante hacemos explícito solo el parámetro  $\lambda_i$  que variamos, todos los otros parámetros  $\lambda_j$  se mantienen fijos tal que  $\lambda_j > \lambda_j^c \quad \forall j \neq i$ .

Definimos nuevamente la siguiente función

$$\Delta_{\mathcal{H}}(\lambda_i; N, N') = \frac{\ln(I(N, \lambda_i) / I(N', \lambda_i))}{\ln(N' / N)}, \quad (3.38)$$

y

$$\Delta_{\partial\mathcal{H}/\partial\lambda_i}(\lambda_i; N, N') = \frac{\ln(\partial I(N, \lambda_i)/\partial\lambda_i / \partial I(N', \lambda_i)/\partial\lambda_i)}{\ln(N'/N)}, \quad (3.39)$$

donde

$$I(N, \lambda_i) = E_0^{(N)}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k) - \mathcal{E}_u(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k), \quad (3.40)$$

usando (3.38) y (3.39) definimos

$$\Gamma_\alpha(\lambda_i; N, N') = \frac{\Delta_{\mathcal{H}}(\lambda_i; N, N')}{\Delta_{\mathcal{H}}(\lambda_i; N, N') - \Delta_{\partial\mathcal{H}/\partial\lambda_i}(\lambda_i; N, N')}, \quad (3.41)$$

que resulta independiente de  $N$  y  $N'$  en el punto crítico  $\lambda_i = \lambda_i^c$ . El valor particular de  $\Gamma_\alpha$  en  $\lambda_i = \lambda_i^c$  es el exponente crítico  $\alpha$  para la energía del estado fundamental (3.35).

$$\alpha = \Gamma_\alpha(\lambda_i = \lambda_i^c; N, N'). \quad (3.42)$$

En este caso las ecuaciones (3.41) y (3.42) también son expresiones asintóticas. Para distintos valores de  $N, N', N''$  las curvas  $\Gamma_\alpha(\lambda_i, N)$  como funciones de  $\lambda_i$  se intersectan para los valores de  $\lambda_i^{c(N)}$

$$\Gamma_\alpha(\lambda_i = \lambda_i^{c(N)}; N', N) = \Gamma_\alpha(\lambda_i = \lambda_i^{c(N)}; N, N''), \quad (3.43)$$

y permitiéndonos obtener también el exponente crítico

$$\alpha^{(N)} = \Gamma_\alpha(\lambda_i^{c(N)}; N). \quad (3.44)$$

Procediendo de esta forma podemos calcular parámetros y exponentes críticos para cualquier sistema cuántico, en particular, para cualquier sistema molecular.

### 3.2.2. Colapso de los Datos

Recordemos que para desarrollar la teoría de FSS asumimos

$$\langle \mathcal{O} \rangle_\lambda^{(N)} \sim \langle \mathcal{O} \rangle_\lambda F_{\mathcal{O}}(N|\lambda - \lambda_c|^\nu), \quad (3.45)$$

con diferentes funciones  $F_{\mathcal{O}}$  para cada operador, pero con un único exponente  $\nu$ . Como  $\langle \mathcal{O} \rangle_\lambda^{(N)}$  es analítico en  $\lambda$  y

$$\langle \mathcal{O} \rangle_\lambda \sim (\lambda - \lambda_c)^{\mu_{\mathcal{O}}} \quad , \quad \lambda \rightarrow \lambda_c^+, \quad (3.46)$$

entonces

$$F_{\mathcal{O}}(x) \sim x^{-\mu_{\mathcal{O}}/\nu}, \quad (3.47)$$

y

$$\langle \mathcal{O} \rangle^{(N)}(\lambda_c) \sim N^{-\mu_{\mathcal{O}}/\nu}, \quad (3.48)$$

para valores de  $N$  grandes. Debido a que el argumento de analiticidad vale también para las derivadas de los valores de expectación truncados [47], tenemos que

$$\left. \frac{d^m \langle \mathcal{O} \rangle^{(N)}}{d\lambda^m} \right|_{\lambda=\lambda_c} \sim N^{-(\mu_{\mathcal{O}}-m)/\nu}. \quad (3.49)$$

$\langle \mathcal{O} \rangle^{(N)}(\lambda)$  es una función analítica de  $\lambda$  y por lo tanto su expansión de Taylor se puede escribir [48]

$$\langle \mathcal{O} \rangle^{(N)}(\lambda) \sim N^{-\mu_{\mathcal{O}}/\nu} G_{\mathcal{O}}(N^{1/\nu}(\lambda - \lambda_c)). \quad (3.50)$$

Esta expresión equivalente para el scaling de un valor de expectación, tiene la forma correcta para el estudio del colapso de los datos con el objetivo de verificar las hipótesis de FSS en sistemas cuánticos de pocos cuerpos. Si esta ecuación o (3.22) son válidas, entonces cerca del punto crítico las cantidades físicas deben colapsar en una sola curva universal cuando se grafican en las coordenadas apropiadas  $\langle \mathcal{O} \rangle_{\lambda}^{(N)} N^{\mu_{\mathcal{O}}/\nu}$  vs  $N^{1/\nu}(\lambda - \lambda_c)$ .

# Capítulo 4

## Integrales de Dos Electrones

Luego de leer los capítulos introductorios de esta tesis algo que debería haber quedado claro es que el estudio de sistemas moleculares con dos electrones ha sido, es y seguirá siendo por mucho tiempo un tema de gran interés en distintos campos de la Física y la Química. Es mucho lo que podemos encontrar en la bibliografía sobre el cálculo de propiedades del estado fundamental y los estados excitados para sistemas moleculares estables. A la hora de realizar cálculos en sistemas debilmente ligados, o tratar de entender que ocurre con el estado fundamental para valores de los parámetros en los cuales el sistema molecular pierde la estabilidad, no es tan simple encontrar resultados relevantes. El cálculo de las propiedades electrónicas de sistemas moleculares cerca de los umbrales de ionización o disociación presenta complicaciones técnicas que no se encuentran presentes en el estudio de sistemas estables. Muchas veces la pérdida de estabilidad de un sistema molecular implica que la función de onda del mismo deja de ser de módulo cuadrado integrable ( $L^2$ ). Realizar cálculos bajo estas condiciones es claramente un desafío numérico que debe ser tratado con algunos cuidados que en otros casos no son necesarios. En la bibliografía encontramos muchos trabajos destinados a la realización de cálculos ab initio en sistemas moleculares diatómicos con dos electrones [9, 10, 11, 12, 13]. Los primeros trabajos de Kolos y Roothaan [10, 11] basados en el trabajo de James y Coolidge [9] son los más completos e interesantes. En estos trabajos se muestra en detalle el cálculo de las integrales de dos electrones y su aplicación al cálculo de la energía de la molécula de hidrógeno. Muchas de estas integrales son obtenidas en forma analítica, pero el método requiere de la integración numérica de algunos términos. Teniendo en cuenta nuestro objetivo de obtener resultados precisos en regiones de los parámetros moleculares donde los cálculos se vuelven complicados, debemos tratar de evitar métodos como la integración numérica. Por esta razón dedicamos mucho tiempo al estudio de los métodos existentes para la realización de cálculos ab initio en sistemas moleculares con dos electrones. La conclusión a la que llegamos es que ninguno satisfacía en forma completa nuestras expectativas. Por esta razón desarrollamos un método nuevo para el cálculo de estas integrales basándonos en trabajos previos, principalmente en los de James, Coolidge, Kolos y Roothaan [9, 10, 11].

A lo largo de este capítulo de la tesis vemos el desarrollo de un método para calcular, en forma totalmente analítica, todas las integrales necesarias para el cálculo de la energía de cualquier sistema de dos partículas cargadas en presencia de dos centros Coulombianos fijos (masa nuclear infinita). Con el objetivo de testear el método aplicamos el cálculo de las integrales a la evaluación del estado fundamental de la molécula de hidrógeno y comparamos con los resultados más destacados existentes para dicho sistema.

El método desarrollado en este capítulo, además de ser original, mostró ser de gran utilidad

para el cálculo de propiedades electrónicas en sistemas diatómicos con dos electrones [49] (ver punto 2 del apéndice D).

## 4.1. Introducción

El Hamiltoniano para cualquier sistema de dos partículas cargadas en presencia de dos centros Coulombianos fijos puede escribirse, en unidades atómicas, de la siguiente forma

$$H = \sum_{i=1}^2 \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{\lambda_{1a}}{|\vec{r}_i - \vec{R}/2|} - \frac{\lambda_{1b}}{|\vec{r}_i + \vec{R}/2|} \right) + \frac{\lambda_2}{r_{12}}. \quad (4.1)$$

donde los valores de  $\lambda_{1a}$ ,  $\lambda_{1b}$  y  $\lambda_2$  dependen del sistema molecular específico que estemos estudiando.  $\lambda_{1a}$  y  $\lambda_{1b}$  corresponden a la interacción entre los dos centros Coulombianos o núcleos ( $a$  y  $b$ ) y las dos partículas ( $i = 1, 2$ ), mientras que  $\lambda_2$  da cuenta de la interacción entre las dos partículas livianas  $i$ . Por ejemplo, el Hamiltoniano de la molécula de hidrógeno corresponde a (4.1) con  $\lambda_{1a} = \lambda_{1b} = \lambda_2 = 1$ . Es importante aclarar que el término correspondiente a la interacción entre los núcleos no está incluido en el Hamiltoniano (4.1). En los siguientes capítulos veremos distintos sistemas moleculares que se pueden modelar con este Hamiltoniano.

Como vimos en la sección 3.1, si queremos evaluar el estado fundamental de este sistema o cualquier propiedad relacionada con el mismo, debemos calcular

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \quad S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle, \quad (4.2)$$

donde  $\{\phi_i\}$  es una base completa del espacio de Hilbert generado por las autofunciones de  $H$ . Como ya mencionamos más de una vez, el primer trabajo en la literatura que realiza este tipo de cálculos en Hamiltonianos de la forma 4.1 con funciones correlacionadas es el famoso trabajo de James y Coolidge [9]. Estas funciones, que son las que usamos en nuestro trabajo, incluyen explícitamente potencias de la coordenada interpartícula  $r_{12}$ . James y Coolidge realizaron una extensión del método utilizado por Hylleraas para el cálculo de las energías del átomo de helio [5] para la molécula de hidrógeno. Luego de esto, muchos autores han utilizado las expansiones de James-Coolidge o variantes de la misma para el cálculo de propiedades de sistemas moleculares diatómicos con dos electrones [11, 12, 13, 50]. Ningún trabajo en la literatura ha desarrollado un método completamente analítico para el cálculo de los elementos de matriz (4.2) calculados con la expansión de James-Coolidge. Uno de los trabajos más importantes en este sentido es el de Kolos y Roothaan [10], en el cual resuelven las integrales en forma analítica para el caso de potencias pares de la coordenada  $r_{12}$ . El caso de las potencias impares no logra ser resuelto completamente en forma analítica y debe completarse con integrales numéricas. Las funciones que utilizaron James y Coolidge [9] en el año 1933 para la expansión del estado fundamental de la molécula de hidrógeno son de la forma

$$\phi_n = C e^{-\alpha\xi_1 - \beta\xi_2} (\xi_1^{p_n} \eta_1^{q_n} \xi_2^{r_n} \eta_2^{s_n} + \xi_1^{r_n} \eta_1^{s_n} \xi_2^{p_n} \eta_2^{q_n}) r_{12}^{m_n}, \quad (4.3)$$

donde  $\xi = (r_a + r_b)/R$  y  $\eta = (r_a - r_b)/R$  y el ángulo azimutal  $\phi$  son coordenadas proladas esferoidales [51, 52, 53]. Estas resultan ser las coordenadas naturales para trabajar en sistemas moleculares con dos centros.  $r_a$  y  $r_b$  son las distancias a los centros Coulombianos y  $R$  la distancia que separa a ambos centros.  $\alpha$  y  $\beta$  son parámetros variacionales,  $r_{12}$  es la distancia interelectrónica

y las potencias de las coordenadas son números enteros tales que  $p_n, q_n, r_n, s_n, m_n \geq 0$ . Todo estos aspectos serán estudiados con mucho más detalle en la siguiente sección de este capítulo.

El problema principal se reduce al cálculo las integrales (4.2) con las funciones (4.3) y el Hamiltoniano (4.1). Para realizar cualquier tipo de cálculo es necesario, en primer lugar, escribir nuestro Hamiltoniano (4.1) en coordenadas proladas esféricas, que son las coordenadas en las que trabajamos. El laplaciano, necesario para escribir el operador Energía Cinética se escribe de la siguiente forma

$$\nabla_i^2 = \frac{1}{R^2(\xi_i^2 - \eta_i^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi_i} \left\{ (\xi_i^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi_i} \right\} + \frac{\partial}{\partial \eta_i} \left\{ (1 - \eta_i^2) \frac{\partial}{\partial \eta_i} \right\} + \left( \frac{1}{\xi_i^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta_i^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} \right] \quad (4.4)$$

Mucho más simple es escribir el potencial producido por los centros Coulombianos

$$V(\vec{r}_i) = \frac{4\xi_i}{R(\xi_i^2 - \eta_i^2)} \quad (4.5)$$

Y, finalmente, el potencial de repulsión entre las partículas no requiere ser expresado en coordenadas proladas esféricas, debido a la presencia de  $r_{12}$  como coordenada en la función de onda. Utilizando estas coordenadas se puede probar que todas las integrales presentes en el cálculo de (4.2) se pueden reducir a una única integral que es la que resolvemos en el transcurso de este capítulo.

## 4.2. Integrales de dos Electrones en Presencia de dos Centros Coulombianos

Absolutamente todas las integrales que debemos resolver para cualquier molécula diatómica de dos electrones cuando utilizamos la expansión de James-Coolidge para el estado fundamental son de la forma [11]

$$I_{pqrs}^m = \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{e^{-(\alpha\xi_1 + \beta\xi_2)}}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \xi_1^p \eta_1^q \xi_2^r \eta_2^s r_{12}^m, \quad (4.6)$$

donde, como ya dijimos anteriormente, la integral está expresada en coordenadas proladas esféricas  $(\xi, \eta, \phi)$  [52, 53].  $r_{12}$  es la distancia interelectrónica y  $\alpha$  y  $\beta$  son parámetros variacionales. Las potencias de las coordenadas son números enteros tales que  $p, q, r, s \geq 0$  y  $m \geq -1$ .

Empecemos por introducir la siguiente integral auxiliar

$$g_{pqrs}(k) = \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{e^{-(\alpha\xi_1 + \beta\xi_2)}}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \xi_1^p \eta_1^q \xi_2^r \eta_2^s \frac{e^{ikr_{12}}}{r_{12}}. \quad (4.7)$$

Utilizando esta expresión auxiliar podemos reescribir la ecuación (4.6) de la siguiente forma

$$I_{pqrs}^m = \frac{1}{i^{m+1}} \frac{\partial^{m+1}}{\partial k^{m+1}} g_{pqrs}(k) \Big|_{k=0}. \quad (4.8)$$

De esta forma nuestro problema queda restringido entonces a la resolución de la integral de la ecuación (4.7). Para esto hacemos uso de la conocida expansión de la función de Green del operador de Helmholtz en coordenadas proladas esféricas [49, 52, 53].

$$\frac{e^{ikr_{12}}}{r_{12}} = 4\pi ik \sum_{m,l} \frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} S_{ml}^{(1)}\left(\frac{k}{2}, \eta_1\right) S_{ml}^{(1)}\left(\frac{k}{2}, \eta_2\right) e^{im(\phi_1-\phi_2)} j_{e_{ml}}\left(\frac{k}{2}, \xi_{<}\right) h_{e_{ml}}\left(\frac{k}{2}, \xi_{>}\right). \quad (4.9)$$

Las funciones que aparecen en esta expansión son las *funciones de onda esféricas (spheroidal wave functions)* [54]. Reemplazando la expresión (4.9) en la ecuación (4.7) e integrando sobre las variables angulares  $\phi_1$  y  $\phi_2$  obtenemos

$$g_{pqrs}(k) = 4\pi^2 ik \sum_l (2l+1) \int d^2x_1 d^2x_2 S_{0l}^{(1)}\left(\frac{k}{2}, \eta_1\right) S_{0l}^{(1)}\left(\frac{k}{2}, \eta_2\right) R_{0l}^{(1)}\left(\frac{k}{2}, \xi_{<}\right) \left( R_{0l}^{(1)}\left(\frac{k}{2}, \xi_{>}\right) + i R_{0l}^{(2)}\left(\frac{k}{2}, \xi_{>}\right) \right) f_{pqrs}(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2), \quad (4.10)$$

donde

$$f_{pqrs}(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2) = \frac{e^{-(\alpha\xi_1 + \beta\xi_2)} \xi_1^p \eta_1^q \xi_2^r \eta_2^s}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \quad (4.11)$$

$$j_{e_{0l}}(c, \xi) = R_{0l}^{(1)}(c, \xi) \quad (4.12)$$

$$h_{e_{0l}}(c, \xi) = R_{0l}^{(1)}(c, \xi) + i R_{0l}^{(2)}(c, \xi), \quad (4.13)$$

y  $d^2x_i = (\xi_i^2 - \eta_i^2) d\xi_i d\eta_i$ .

Ahora, definiendo otras dos integrales auxiliares

$$K_{pqrs}^{(1)}(k) = \int d^2x_1 d^2x_2 S_{0l}^{(1)}\left(\frac{k}{2}, \eta_1\right) S_{0l}^{(1)}\left(\frac{k}{2}, \eta_2\right) R_{0l}^{(1)}\left(\frac{k}{2}, \xi_{<}\right) R_{0l}^{(1)}\left(\frac{k}{2}, \xi_{>}\right) f_{pqrs}(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2) \quad (4.14)$$

y

$$K_{pqrs}^{(2)}(k) = \int d^2x_1 d^2x_2 S_{0l}^{(1)}\left(\frac{k}{2}, \eta_1\right) S_{0l}^{(1)}\left(\frac{k}{2}, \eta_2\right) R_{0l}^{(1)}\left(\frac{k}{2}, \xi_{<}\right) R_{0l}^{(2)}\left(\frac{k}{2}, \xi_{>}\right) f_{pqrs}(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2). \quad (4.15)$$

la ecuación (4.10) se puede escribir de la siguiente forma

$$g_{pqrs}(k) = 4\pi^2 ik \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (K_{pqrs}^{(1)}(k) + i K_{pqrs}^{(2)}(k)). \quad (4.16)$$

Con el objetivo de realizar las derivadas de la ecuación (4.8) expandimos la expresión (4.16) en potencias de  $k$  usando las correspondientes expansiones en potencias de las funciones esféricas. Unas expansiones muy útiles para las funciones esféricas son las siguientes [55]. Para la función angular de primera especie

$$S_{0l}^{(1)}(k/2, z) = d_0^{0l}(k) \sum_{j=0}^{\infty} \left( \sum_{k=b-2j, k_0}^{2j} \alpha_{jk}^{0l} P_{l+k}(z) \right) \left( \frac{k}{2} \right)^{2j}, \quad (4.17)$$

para la radial

$$R_{0l}^{(1)}(k/2, z) = \kappa_{0l}^{(1)}(k/2) S_{0l}^{(1)}(k/2, z), \quad (4.18)$$

donde

$$\kappa_{0l}^{(1)}(c) = \frac{(-1)^l c^l l! \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k a_{-2k}^{0l}}{k! \Gamma(l-k+3/2)}}{2^{2l+1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{d_{2k}^{0l}}{k! \Gamma(-l-k+1/2)}}. \quad (4.19)$$

Las expresiones para las funciones de segunda especie son un poco más complicadas. Para la angular tenemos

$$S_{0l}^{(2)}(k/2, z) = \sum_{k=-\infty}^{k_0-2'} \tilde{d}_k^{0l}(k) P_{-k-l-1}(z) + \sum_{k=k_0}^{\infty'} d_k^{0l}(k) Q_{l+k}(z), \quad (4.20)$$

y finalmente la radial de segunda especie

$$R_{0l}^{(2)}(k/2, z) = \kappa_{0l}^{(2)}(k/2) \left( i \frac{\pi}{2} S_{0l}^{(1)}(k/2, z) + S_{0l}^{(2)}(k/2, z) \right), \quad (4.21)$$

donde los coeficientes son

$$\kappa_{0l}^{(2)}(c) = \frac{2^{2l+1} (-1)^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k a_{2k}^{0l}}{k! \Gamma(-l-k+1/2)}}{c^{l+1} l! \sum_{k=0}^{\infty} \frac{d_{-2k}^{0l}}{k! \Gamma(l-k+3/2)}}. \quad (4.22)$$

Para todas estas expresiones  $\sum'$  indica que la suma se realiza solo sobre los valores pares de los índices.  $P_{l+k}(z)$  y  $Q_{l+k}(z)$  son los polinomios y funciones de Legendre [51],  $b_{ij} = \max(i, j)$ ,  $k_0 = l \bmod(2) - l$  y las relaciones de recurrencia para los coeficientes  $\alpha_{jk}^{0l}$  se encuentran en el apéndice B. De la referencia [55] podemos obtener también la expansión para  $d_0^{0l}(k)$  en potencias de  $k$ ,

$$(d_0^{0l}(c))^2 = \left( \sum_{j_1=0}^{\infty} \sum_{j_2=0}^{\infty} \sum_{k=-a_{2j_1, 2j_2}'}^{a_{2j_1, 2j_2}'} \alpha_{j_1 k}^{0l} \alpha_{j_2 k}^{0l} \frac{2l+1}{2l+2k+1} (c)^{2(j_1+j_2)} \right)^{-1}, \quad (4.23)$$

donde  $a_{i,j} = \min(i, j)$ . Y finalmente

$$\frac{\tilde{d}_k^{0l}(c)}{d_0^{0l}(k/2)} = \sum_{j=0}^{\infty} \tilde{\alpha}_{jk}^{0l}(c) 2^j \quad k \leq \delta - l - 2, \quad (4.24)$$

donde  $\delta = l \bmod(2)$  y las relaciones de recurrencia para los coeficientes  $\tilde{\alpha}_{jk}^{0l}$  se encuentran en el apéndice B.

Todas las propiedades y expansiones de las funciones utilizadas en este trabajo se encuentran estudiadas en gran detalle en la tesis de doctorado de P. Falloon [55].

Las integrales auxiliares definidas anteriormente se pueden escribir de la siguiente manera

$$K_{pqrs}^{(1)}(k) = \frac{(l!)^2}{4^{2l+1}} \left( \frac{\sum_{j=0}^{\infty} \delta_{jl} (k/2)^{2j}}{\sum_{j,i=0}^{\infty} \Delta_{ijl} (k/2)^{2(i+j)}} \right)^2 \left( \frac{1}{\sum_{j,i=0}^{\infty} \tau_{ij}^l (k/2)^{2(i+j)}} \right) \quad (4.25)$$

$$\sum_{j_1, j_2, j_3, j_4=0}^{\infty} (k/2)^{2(j_1+j_2+j_3+j_4+l)} \int d^2x_1 d^2x_2 \gamma_{lj_1}^{(1)}(\eta_1) \gamma_{lj_2}^{(1)}(\eta_2) \gamma_{lj_3}^{(1)}(\xi_{<}) \gamma_{lj_4}^{(1)}(\xi_{>}) f_{pqrs}(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2),$$

donde

$$\tau_{ij}^l = \sum_{k=-a_{2i,2j}}^{a_{2i,2j}'} \alpha_{ik}^{0l} \alpha_{jk}^{0l} \frac{2l+1}{2l+2k+1}, \quad (4.26)$$

$$\delta_{jl} = \sum_{k=0}^j \frac{\alpha_{j,-2k}^{0l}}{k! \Gamma(l-k+3/2)}, \quad (4.27)$$

$$\Delta_{ijl} = \sum_{k=0}^i \sum_{m=-2j}^{2j'} \frac{\alpha_{i,2k}^{0l} \alpha_{jm}^{0l}}{k! \Gamma(-l-k+1/2)} \quad (4.28)$$

y

$$\gamma_{lj}^{(1)}(z) = \sum_{k=b_{-2j,k_0}}^{2j'} \alpha_{jk}^{0l} P_{l+k}(z), \quad (4.29)$$

de la misma forma realizamos la expansión de  $K_{pqrs}^{(2)}(k)$

$$K_{pqrs}^{(2)} = -\frac{2}{k} \left( \frac{\sum_{j,i=0}^{\infty} \delta_{j,l} \tilde{\delta}_{i,l} (k/2)^{2(i+j)}}{\sum_{i_1, i_2, i_3, i_4=0}^{\infty} \Delta_{i_2, i_1, l} \tilde{\Delta}_{i_4, i_3, l} (k/2)^{2(i_1+i_2+i_3+i_4)}} \right) \left( \frac{1}{\sum_{j,i=0}^{\infty} \tau_{ij}^l (k/2)^{2(i+j)}} \right) \quad (4.30)$$

$$\sum_{j_1, j_2, j_3, j_4=0}^{\infty} (k/2)^{2(j_1+j_2+j_3+j_4)} \int d^2x_1 d^2x_2 \gamma_{lj_1}^{(1)}(\eta_1) \gamma_{lj_2}^{(1)}(\eta_2) \gamma_{lj_3}^{(1)}(\xi_{<}) \gamma_{lj_4}^{(2)}(\xi_{>}) f_{pqrs}(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2),$$

donde

$$\tilde{\delta}_{jl} = \sum_{k=0}^j \frac{\alpha_{j,2k}^{0l}}{k! \Gamma(-l-k+1/2)}, \quad (4.31)$$

$$\tilde{\Delta}_{ijl} = \sum_{k=0}^i \sum_{m=-2j}^{2j'} \frac{\alpha_{i,-2k}^{0l} \alpha_{jm}^{0l}}{k! \Gamma(l-k+3/2)}, \quad (4.32)$$

y

$$\gamma_{lj}^{(2)}(z) = \sum_{k=-2j}^{a_{k_0-2,-2j}'} \tilde{\alpha}_{jk}^{0l} P_{-l-k-1}(z) + \sum_{k=b_{k_0,-2j}}^{2j'} \alpha_{jk}^{0l} Q_{k+l}(z). \quad (4.33)$$

Las integrales presentes en las ecuaciones (4.25) y (4.30) no dependen de la variable  $k$ . Tenemos tres integrales diferentes para resolver.

$$B_{m,q} = \int_{-1}^1 P_m(\eta) \eta^q d\eta, \quad (4.34)$$

$$Z_{mnlk}^{\xi}(\alpha, \beta) = \int d\xi_1 d\xi_2 P_m(\xi_<) P_n(\xi_>) \xi_1^l \xi_2^k e^{-\alpha\xi_1} e^{-\beta\xi_2}, \quad (4.35)$$

y

$$W_{mnlk}^{\xi}(\alpha, \beta) = \int d\xi_1 d\xi_2 P_m(\xi_<) Q_n(\xi_>) \xi_1^l \xi_2^k e^{-\alpha\xi_1} e^{-\beta\xi_2}. \quad (4.36)$$

Las integrales (4.34) y (4.36) fueron resueltas en la década del 70 por McEachran y Cohen [56]. Los autores obtienen en este trabajo, expresiones de recurrencia analíticas suficientes para generar estas integrales. El caso de las integrales de la ecuación(4.35) no fue estudiado por McEachran y colaboradores, pero se pueden resolver utilizando los mismos argumentos que ellos utilizan para resolver la integral (4.36). Los detalles de la resolución de las integrales se encuentran en el apéndice A y en [56].

Finalmente obtenemos la expresión para  $g_{pqrs}(k)$

$$g_{pqrs}(k) = 8\pi^2 \sum_{l, k, e, n, t, N=0}^{\infty} (2l+1) \left[ \frac{i(l!)^2}{4^{2l+1}} h_{2N}^l J_{kentpqrs}^l \left(\frac{k}{2}\right)^{2(k+e+n+t+l+N)+1} + \tilde{h}_{2N}^l Y_{kentpqrs}^l \left(\frac{k}{2}\right)^{2(k+e+n+t+N)} \right], \quad (4.37)$$

donde

$$J_{kentpqrs}^l = \sum_{k_1=b-2k, k_0}^{2k'} \sum_{k_2=b-2e, k_0}^{2e'} \sum_{k_3=b-2n, k_0}^{2n'} \sum_{k_4=b-2t, k_0}^{2t'} A_{k_1, k_2, k_3, k_4}(l, k, e, n, t) B_{l+k_1, q} \left[ Z_{l+k_3, l+k_4, p, r+2}^{\xi}(\alpha, \beta) B_{l+k_2, s} - Z_{l+k_3, l+k_4, p, r}^{\xi}(\alpha, \beta) B_{l+k_2, s+2} \right], \quad (4.38)$$

y

$$Y_{kentpqrs}^l = \sum_{k_1=b-2k, k_0}^{2k'} \sum_{k_2=b-2e, k_0}^{2e'} \sum_{k_3=b-2n, k_0}^{2n'} \sum_{k_4=-2t}^{a_{k_0-2, 2t}'} \tilde{A}_{k_1, k_2, k_3, k_4}(l, k, e, n, t) B_{l+k_1, q} \left[ Z_{l+k_3, -l-k_4-1, p, r+2}^{\xi}(\alpha, \beta) B_{l+k_2, s} - Z_{l+k_3, -l-k_4-1, p, r}^{\xi}(\alpha, \beta) B_{l+k_2, s+2} \right] +$$

$$\sum_{k_1=b-2k, k_0}^{2k} \sum_{k_2=b-2e, k_0}^{2e} \sum_{k_3=b-2n, k_0}^{2n} \sum_{k_4=b-2t, k_0}^{2t} A_{k_1, k_2, k_3, k_4}(l, k, e, n, t) B_{l+k_1, q} \left[ W_{l+k_3, l+k_4, p, r+2}^{\xi}(\alpha, \beta) B_{l+k_2, s} - W_{l+k_3, l+k_4, p, r}^{\xi}(\alpha, \beta) B_{l+k_2, s+2} \right], \quad (4.39)$$

donde los coeficientes  $A$  son

$$\begin{aligned} A_{k_1, k_2, k_3, k_4}(l, k, e, n, t) &= \alpha_{k, k_1}^{0l} \alpha_{e, k_2}^{0l} \alpha_{n, k_3}^{0l} \alpha_{t, k_4}^{0l} \\ \tilde{A}_{k_1, k_2, k_3, k_4}(l, k, e, n, t) &= \alpha_{k, k_1}^{0l} \alpha_{e, k_2}^{0l} \alpha_{n, k_3}^{0l} \tilde{\alpha}_{t, k_4}^{0l}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Los coeficientes  $h_N^l$  y  $\tilde{h}_N^l$  presentes en la ecuación (4.37) se obtuvieron reagrupando los términos en las ecuaciones (4.25) y (4.30).

Es interesante notar que cuando reemplazamos la ecuación (4.37) en la expresión (4.8) todas las sumas se vuelven finitas. Cuando en la ecuación (4.6)  $m$  es impar, en la ecuación (4.8)  $m+1$  es par, y solo el segundo término en (4.37) sobrevive. En este caso la suma sobre los índices  $k, e, n, t, N$  se trunca por la condición  $2(k+e+n+t+N) = m+1$ . En el caso de la suma sobre  $l$  debemos analizar detalladamente la ecuación (4.39). Es fácil mostrar que  $B_{mq} = 0$  para  $m > q$ , por lo tanto la suma sobre el índice  $l$  es truncada por la condición  $l+k_1 \leq q$ . Para valores pares de  $m$ ,  $m+1$  es impar y solo el primer término sobrevive en la ecuación (4.37) y la suma sobre los índices  $k, e, n, t, N, l$  se trunca por la condición  $2(k+e+n+t+N+l) = m$ .

### 4.3. Implementación y Tests Numéricos

En la sección anterior desarrollamos un método para resolver integrales de dos electrones en forma completamente analítica. Si el objetivo es aplicar dicho método para cálculos variacionales en sistemas de dos electrones debemos, en primer lugar, desarrollar códigos que nos permitan la evaluación numérica de las relaciones de recurrencia obtenidas. Una vez realizada la implementación numérica del método debemos realizar pruebas en sistemas conocidos para verificar el funcionamiento y alcance del mismo.

Es sabido que la evaluación de relaciones de recurrencia es numéricamente inestable. Este es un problema muy conocido en el campo del Análisis Numérico, y se sabe que se puede llegar a perder una cifra significativa por cada iteración. Evidentemente si no se toman precauciones a la hora de realizar las evaluaciones numéricas, este problema se puede convertir en el principal limitante de la precisión con la que obtenemos nuestros resultados. Para evitar los efectos de la inestabilidad numérica todos los códigos desarrollados para la evaluación de las integrales fueron realizados usando el paquete MPFUN (Multi Precision Fortran). Este es un paquete desarrollado en Fortran-90 [57] que nos permite trabajar con precisión arbitraria. Es sabido que en la versión estándar de Fortran-90 podemos trabajar en simple precisión (8 cifras significativas), en doble precisión (16 cifras significativas) o en cuádruple precisión (32 cifras significativas). Gracias a la utilización del paquete MPFUN nosotros trabajamos con un número mayor de cifras significativas, normalmente entre 50 y 200, dependiendo de los cálculos que se quieran realizar y la precisión final que se quiera obtener. Este paquete ha sido utilizado en forma exitosa en cálculos de mucha precisión en problemas de pocos cuerpos en mecánica cuántica por su creador y otros autores [58, 59]. A continuación mostramos algunas pruebas del funcionamiento de nuestro código realizado en Fortran-90 con el paquete MPFUN.

### 4.3.1. Estabilidad Numérica

Con el objetivo de evaluar la estabilidad numérica del método calculamos una de las integrales definidas en (4.6),  $I_{pqrs}^m$ , con distintos niveles de precisión. Es decir, mediante el uso del paquete MPFUN, variamos el número de cifras significativas con las que calculamos el valor de  $I_{pqrs}^m$ . En la figura 4.1 se puede observar el número de cifras correctas obtenidas en función del nivel de precisión utilizado (en palabras, 1 palabra = 7 cifras significativas) para  $I_{pqrs}^m$  con  $p = 12, q = 12, r = 10, s = 10, m = 7$ . La forma en la que realizamos la figura 4.1 es la siguiente: Variamos la precisión de nuestros cálculos desde 1 a 14 palabras y los comparamos con los resultados obtenidos con 42 palabras (300 cifras aproximadamente). Consideramos que los cálculos realizados con 300 cifras significativas tienen, como mínimo, 100 cifras significativas correctas. Es realmente interesante notar que los resultados obtenidos utilizando 3 palabras de precisión de trabajo no tienen ninguna cifra significativa correcta. Esto nos permite concluir que no es posible utilizar doble precisión standard en Fortran-90 para realizar estos cálculos. También podemos observar que en caso de utilizar cuádruple precisión (máxima precisión posible en fortran standard) obtenemos solo 9 cifras significativas correctas. Queda claro que si luego de obtener estas integrales se debe seguir trabajando numéricamente, la precisión obtenida es completamente insuficiente. Una vez evaluadas las integrales, estas son utilizadas en el cálculo de las energías del sistema mediante el método variacional de Ritz descrito en la sección 3.1 y en cualquier libro de texto de mecánica cuántica [1, 52, 53]. La base de James-Coolidge no es ortogonal y por esto debemos resolver el problema generalizado de autovalores [60]

$$\text{Det}(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0. \quad (4.41)$$

La solución numérica de estos sistemas lineales puede ser otro problema para la precisión de los resultados. En este caso en particular la base se vuelve linealmente dependiente en forma numérica cuando la precisión de trabajo no es suficientemente alta. Este es un problema muy común en el campo de los cálculos ab-initio. Una forma de solucionar esto es obtener los elementos de matriz que utilizamos para resolver (4.41) con un buen número de cifras significativas correctas. Por ejemplo, Frolov y Bailey [58] en el estudio de sistemas de tres partículas comprobaron que debían trabajar con 84 – 100 cifras significativas para obtener resultados con 30 cifras correctas. En este trabajo comenzamos nuestros cálculos con 100 cifras significativas, lo que nos asegura la obtención de los elementos de matriz con 70 cifras significativas correctas. El problema generalizado de autovalores se resuelve utilizando la Descomposición de Cholesky que vimos en forma resumida en la sección 3.1 [60]. Los códigos para realizar dicha descomposición también son construídos utilizando el paquete MPFUN. Esto nos asegura que los elementos de matriz transformados y listos para ser diagonalizados en la forma usual tienen, como mínimo, 16 cifras significativas correctas. La parte final de los cálculos, la obtención de los autovalores y autovectores, se realiza en doble precisión.

Como hemos visto a lo largo de esta sección de la tesis, la parte numérica es de gran importancia y es determinante a la hora de la obtención de resultados confiables. La utilización del paquete creado por Bailey [57] permite llevar a cabo cálculos que de otra manera no serían de posible realización. El número de funciones de James-Coolidge que podríamos emplear para el cálculo de energías en cuádruple precisión sería mucho menor que el que utilizamos a lo largo de los distintos cálculos que realizamos en esta tesis. La utilización de este paquete es realmente de gran utilidad para los cálculos que queremos realizar. El único problema es que, aumentar el número de cifras significativas con las que se quiere trabajar no es gratis, algún costo debemos pagar. Este costo está relacionado con los tiempos de cálculo y la cantidad de memoria que necesitamos

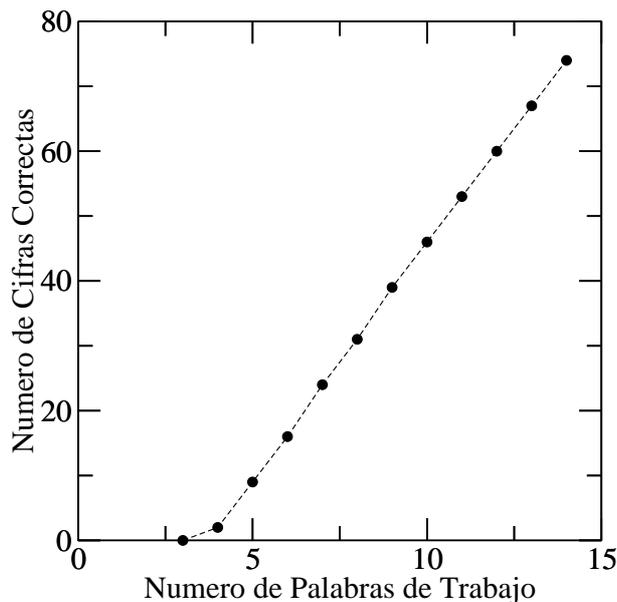


Figura 4.1: Precisión de los resultados obtenidos en función de la precisión con la que se realizan los cálculos (1 palabra = 7 cifras significativas) para  $I_{pqrs}^m$  con  $p = 12$ ,  $q = 12$ ,  $r = 10$ ,  $s = 10$ ,  $m = 7$ .

para realizar los cálculos. A medida que se aumenta el número de cifras significativas de trabajo el tiempo de cálculo crece en forma no lineal y la memoria RAM requerida para almacenar las matrices también. Por lo tanto, y como casi siempre, debemos hacer un balance entre el tiempo de cálculo y la precisión con la que queremos obtener nuestros resultados. El problema de la memoria es más simple y nos deja menos capacidad de elección. Podemos aumentar la precisión hasta que la capacidad de nuestras máquinas nos lo permita.

### 4.3.2. Cálculo de Energías

Por último calculamos la energía del estado fundamental de distintos sistemas moleculares ya estudiados y comparamos con los resultados obtenidos por otros autores. Empecemos por calcular la energía de la molécula de hidrógeno en la aproximación de Born-Oppenheimer. El Hamiltoniano correspondiente a este sistema es equivalente al que vimos anteriormente (4.1) con  $\lambda_{1a} = \lambda_{1b} = \lambda_2 = 1$

$$H = \sum_{i=1}^2 \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}/2|} - \frac{1}{|\vec{r}_i + \vec{R}/2|} \right) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}. \quad (4.42)$$

donde además hemos tenido en cuenta el término correspondiente a la repulsión entre los núcleos de la molécula. Este término es el responsable de la existencia de un mínimo en la energía de la molécula en función de la distancia internuclear  $R$ . El valor de  $R$  para el cual la energía es mínima es considerado la posición de equilibrio  $R_{eq}$ .

Para realizar el cálculo del estado fundamental de este sistema usaremos una simplificación de la base (4.3) utilizada anteriormente

m	$E(R = 1, 4)$
0	-1,16148298433
1	-1,17443513087
2	-1,17447515580
3	-1,17447570000
4	-1,17447571187
5	-1,17447571300
W. Kolos (1994)[12]	-1,174475686
H. Nakatsuji (2004)[50]	-1,174475703

Cuadro 4.1: Energía variacional del estado fundamental, en unidades atómicas, de la molécula de hidrógeno con los siguientes valores máximos de las potencias  $p = 5$ ,  $q = 5$ ,  $r = 5$ ,  $s = 5$

$$\phi_n = C e^{-\alpha(\xi_1 + \xi_2)} (\xi_1^{p_n} \eta_1^{q_n} \xi_2^{r_n} \eta_2^{s_n} + \xi_1^{r_n} \eta_1^{s_n} \xi_2^{p_n} \eta_2^{q_n}) r_{12}^{m_n}, \quad (4.43)$$

donde  $C$  es una constante de normalización y la única modificación que se hizo fue la de eliminar un parámetro variacional. Es fácil comprobar que la función de onda correspondiente al estado fundamental de cualquier molécula Homonuclear ( $\lambda_{1a} = \lambda_{1b}$ ) es invariante a inversiones con respecto al plano de simetría de la molécula. Esta simetría del sistema se traduce en la restricción  $q_n + s_n$  par en (4.43).

Antes de realizar los cálculos definitivos debemos optimizar el parámetro  $\alpha$  de la función de onda. Para esto se realizaron cálculos del estado fundamental utilizando una función de onda con 1710 términos de James-Coolidge (4.43). El valor óptimo que obtuvimos para el parámetro fue  $\alpha = 1,2$ .

Para realizar el cálculo definitivo del estado fundamental de la molécula de hidrógeno utilizamos una función de onda con 2052 términos en la cual los números cuánticos de (4.43) pueden tomar valores entre 0 y 5. El valor para la distancia de equilibrio obtenido es  $R_{eq} = 1,40108$  y la energía (Estado Fundamental) correspondiente  $E_0(R_{eq}) = -1,1744759302 ua$ . En la tabla (4.1) observamos el valor de la energía del estado fundamental para  $R = 1,4$  para distintos valores de la potencia de la correlación  $m$ . Estos valores están comparados dentro de esta tabla con algunos de los mejores resultados variacionales obtenidos en la literatura por otros autores [12, 50], confirmando que nuestro método permite la obtención de excelentes resultados. Cabe destacar que todas son aproximaciones variacionales, y la aproximación variacional es cota superior del valor exacto, por lo tanto el valor más chico es el más preciso.

Para terminar esta sección calculemos ahora, con la misma función de onda luego de optimizar nuevamente, la energía del doble catión  $HeHe^{++}$ . El Hamiltoniano de este catión molecular corresponde a (4.1) con  $\lambda_{1a} = \lambda_{1b} = 2$  y  $\lambda_2 = 1$ . El término correspondiente a la repulsión entre los núcleos es, en este caso,  $4/R$ . En la figura (4.2) podemos observar el estado fundamental del doble catión en función de la distancia internuclear calculada por nosotros (línea negra) y la calculada anteriormente por Wolniewicz [13] (puntos rojos). Estos últimos resultados terminan de verificar lo que hemos dicho anteriormente. El método desarrollado para el cálculo de integrales de dos electrones funciona de forma excelente y su aplicación a la evaluación del estado fundamental de distintos sistemas moleculares diatómicos aparenta ser exitosa. Esto último será corroborado a lo largo de los siguientes capítulos de este trabajo.

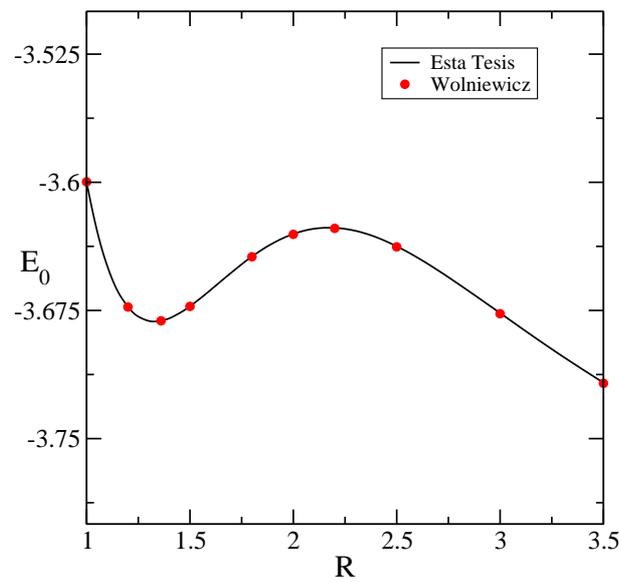


Figura 4.2: Energía del estado fundamental (ua) del doble catión  $HeHe^{++}$  en función de la distancia internuclear  $R$ . La línea negra muestra nuestros cálculos con 2052 términos y los puntos rojos son resultados de Wolniewicz.

## Capítulo 5

# Moléculas Diatómicas con dos Electrones

La molécula de Hidrógeno es el sistema molecular con dos electrones más simple presente en la naturaleza. Como vimos anteriormente, muchos autores han realizado estudios teóricos sobre las propiedades electrónicas de este sistema [9, 10, 11, 12, 13]. Un sistema aún más simple es el ion positivo de la molécula de Hidrógeno  $H_2^+$ . Consideremos un sistema formado por dos núcleos de carga  $Z$  y un electrón. Este es claramente el sistema molecular más simple en el cual podemos realizar estudios de estabilidad. Tristemente, en la aproximación de masa nuclear infinita, se puede verificar que el sistema es estable ante la ionización. Para cualquier valor de  $Z > 0$  el sistema presenta estados ligados. Si bien esta conclusión puede disminuir el interés que podamos tener en este sistema, es interesante estudiar que sucede para valores grandes de la carga nuclear. El sistema molecular formado por dos núcleos de carga  $Z_a$  y  $Z_b$  (molécula heteronuclear) con un electrón no es capaz de ionizar para ningún valor de las cargas nucleares pero si puede disociar. En la aproximación de masa nuclear infinita consideramos que el sistema disocia cuando la configuración más estable o de menor energía es la correspondiente a los núcleos separados por una distancia infinita. Veremos una definición más formal de disociación en la aproximación de Born-Oppenheimer de orden cero en la sección 5.2. Hogleve [61] calculó en forma completa el diagrama de estabilidad para el estado fundamental de este sistema. En el mismo se pueden ver las regiones de los parámetros  $Z_a$  y  $Z_b$  donde la molécula es estable, metaestable e inestable frente a la disociación. Este trabajo, de una simpleza extraordinaria, sirvió de inspiración para la realización de gran parte de los cálculos que encontramos en este capítulo.

El estudio de sistemas moleculares con dos electrones presenta un panorama mucho más rico que el mencionado anteriormente. En primer lugar el sistema sí puede ionizar para valores chicos de la carga nuclear en la aproximación de masa infinita. Además estas moléculas presentan un escenario mucho más interesante en el caso de la disociación. En cuanto a la ionización y disociación de sistemas moleculares Hidrogenoides es muy poco lo que encontramos en la literatura [62, 63, 64]. Uno de los trabajos más interesantes es nuevamente un trabajo de Hogleve [64] en el cual estudia en forma detallada la estabilidad del estado fundamental de una molécula diatómica homonuclear con dos electrones. En [64] Hogleve y Ackermann establecen en forma numérica los valores de las cargas nucleares críticas, verificando que la molécula de hidrógeno es un sistema estable mientras que el doble catión  $He_2^{++}$  es metaestable. Nosotros repetimos este estudio con un método que permite obtener resultados mucho más precisos que los obtenidos por estos autores, y además extendemos los resultados para sistemas heteronucleares. El caso de sistemas heteronucleares

presenta un panorama mucho más interesante que el caso homonuclear debido a la existencia de más de un umbral de disociación.

En este capítulo de la tesis realizamos un estudio completo de la estabilidad del estado fundamental de moléculas diatómicas con dos electrones. Analizamos primero en forma detallada la ionización de sistemas homonucleares y finalmente hacemos un estudio exhaustivo de la estabilidad de sistemas moleculares diatómicos con dos electrones lo mas generales posibles [65] (ver punto 3 del apéndice D).

## 5.1. Propiedades Críticas en Moléculas Diatómicas Homonucleares

En esta sección del trabajo estudiamos el comportamiento crítico de dos electrones en presencia de dos centros Coulombianos (en la aproximación de masa infinita) de igual carga nuclear  $Z$  separados por una distancia  $R$ . El Hamiltoniano electrónico correspondiente a este sistema molecular, en unidades atómicas, es

$$H_e(R, Z) = \sum_{i=1}^2 \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}/2|} - \frac{Z}{|\vec{r}_i + \vec{R}/2|} \right) + \frac{1}{r_{12}}. \quad (5.1)$$

Nuestro principal objetivo es estudiar la estabilidad del estado fundamental del sistema molecular descrito por este Hamiltoniano. Recordando lo expuesto en el capítulo 3 es conveniente fijar alguno de los parámetros. En este caso vamos a fijar el valor de la distancia internuclear  $R$  y variar la carga nuclear  $Z$ . El valor crítico de la carga nuclear  $Z_c$  sera aquel para el cual la energía del estado fundamental del sistema con dos electrones se vuelve degenerada con la energía del umbral, es decir, con la energía del estado fundamental del sistema de dos centros Coulombianos con un electrón. Realizando esta operación para distintos valores de  $R$  podemos definir la línea crítica  $Z_c(R)$  que divide el plano  $Z$  vs  $R$  en una zona donde el sistema es estable con dos electrones y en otra en la que no lo es. Esto es lo que llamamos diagrama de estabilidad del estado fundamental. Antes de realizar los cálculos numéricos aplicando método desarrollado en 4, estudiamos algunos límites que permiten la obtención de resultados analíticos.

### 5.1.1. Resultados para $R$ Grande

En el límite  $R \rightarrow \infty$  el Hamiltoniano (5.1) corresponde al Hamiltoniano de dos átomos hidrógenoides (átomo de un electrón con carga nuclear  $Z$ ). Calculemos entonces la energía del sistema con perturbaciones a primer orden [1, 2]. Sea  $\vec{x}_1$  el vector posición de un electrón respecto al núcleo  $a$  y  $\vec{x}_2$  el vector posición del otro electrón respecto al núcleo  $b$  (Llamamos  $a$  y  $b$  a los núcleos con el objetivo de identificarlos, ver figura (5.1)). De esta forma  $\vec{x}_1 - \vec{R}$  es el vector posición del primer electrón respecto al núcleo  $b$  y  $\vec{x}_2 + \vec{R}$  es el correspondiente al segundo electrón respecto al núcleo  $a$ . La distancia interelectronica en estas coordenadas es  $x_{12} = |\vec{x}_2 - \vec{x}_1 + \vec{R}|$ . Para entender bien las coordenadas utilizadas ver el esquema de la figura (5.1). El Hamiltoniano (5.1) en estas coordenadas se puede escribir

$$H = H_0 + H_1, \quad (5.2)$$

donde

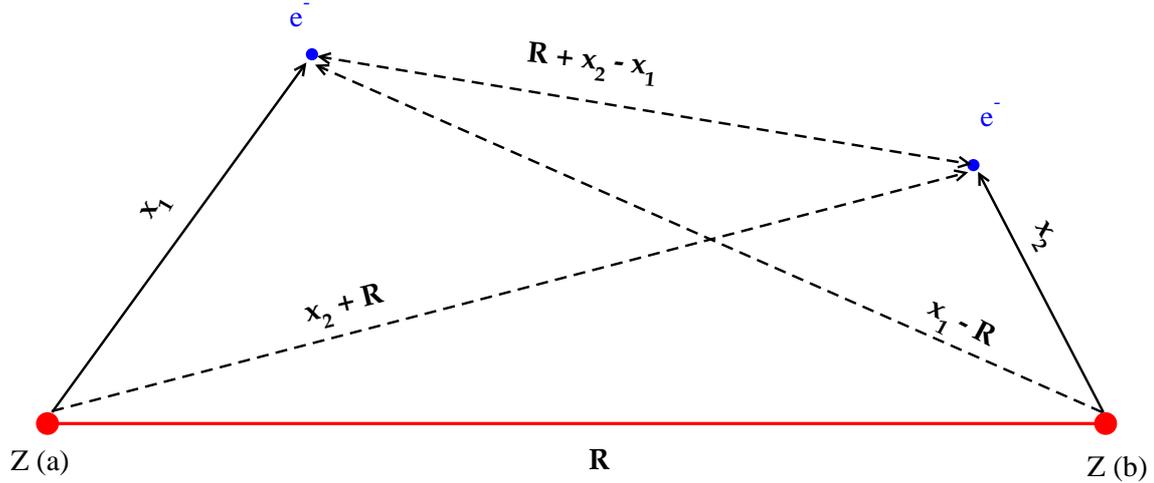


Figura 5.1: Esquema de la molécula diatómica con dos electrones. Se pueden observar las coordenadas adecuadas para trabajar en el límite  $R \rightarrow \infty$

$$H_0 = \sum_{i=1}^2 \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \frac{Z}{x_1} - \frac{Z}{x_2}, \quad (5.3)$$

y

$$H_1 = \frac{1}{|\vec{x}_2 - \vec{x}_1 + \vec{R}|} - \frac{Z}{|\vec{x}_2 + \vec{R}|} - \frac{Z}{|\vec{x}_1 - \vec{R}|}. \quad (5.4)$$

En el límite,  $R \gg 1$   $H_1$  resulta

$$H_1 = \frac{1}{R} - \frac{2Z}{R}, \quad R \gg 1. \quad (5.5)$$

También es posible conservar algunos otros términos en la serie de  $1/R^n$  lo que posibilita, en el caso  $Z = 1$ , obtener las expresiones de Van der Waals [2]. En este caso, para los cálculos que queremos realizar, con los términos de orden 1 es suficiente.

Realizando los cálculos perturbativos para el estado fundamental obtenemos

$$E_{0p}^{2e^-} = -Z^2 + \frac{1}{R} - \frac{2Z}{R} \quad (5.6)$$

$$E_{0p}^{1e^-} = -\frac{Z^2}{2} - \frac{Z}{R}. \quad (5.7)$$

La ecuación (5.6) corresponde a la expansión perturbativa a primer orden del estado fundamental del sistema de dos electrones mientras que la ecuación (5.7) es el equivalente para la energía del umbral. Manteniendo fijo el valor de  $R \gg 1$  y moviendo los valores de la carga nuclear  $Z$  podemos encontrar la línea crítica o línea de ionización  $Z_c(R)$  definida por la relación  $E_{0p}^{2e^-}(Z_c(R), R) = E_{0p}^{1e^-}(Z_c(R), R)$ .

$$Z_c^p(R) = -\frac{1}{R} + \sqrt{\frac{1}{R^2} + \frac{2}{R}}. \quad (5.8)$$

Estamos interesados también en obtener información del comportamiento de la energía del estado fundamental cerca del umbral. Para esto debemos calcular el exponente crítico  $\alpha$  de la energía como vimos detalladamente en el capítulo 3 de esta tesis y como podemos ver en algunos trabajos recientes (ver por ejemplo [33]). Recordemos que

$$I(Z, R) \sim (Z - Z_c)^\alpha, \quad Z \rightarrow Z_c^+, \quad (5.9)$$

donde  $I(Z, R) = E_0^{2e^-}(Z, R) - E_0^{1e^-}(Z, R)$ . Para calcular el exponente crítico en esta aproximación debemos expandir  $I_p(Z, R) = E_{0p}^{2e^-}(Z, R) - E_{0p}^{1e^-}(Z, R)$  alrededor de  $Z_c$  para un valor fijo de la distancia internuclear  $R_0 \gg 1$

$$I_p(Z, R_0) = -\frac{1}{R_0} \sqrt{(1 + 2R_0)(Z - Z_c)} - (Z - Z_c)^2 \quad Z \rightarrow Z_c. \quad (5.10)$$

Conservando solo el término dominante concluimos que el exponente crítico de la energía es

$$\alpha(R) = 1, \quad R \gg 1. \quad (5.11)$$

Hemos encontrado en esta sección resultados analíticos que describen el comportamiento crítico de moléculas diatómicas homonucleares con dos electrones en el límite  $R \gg 1$ . Veamos en la siguiente sección que ocurre en el límite de  $R$  muy pequeño.

### 5.1.2. Resultados para $R$ Pequeño

Analicemos ahora el límite  $R \rightarrow 0$ . Sabemos que la energía del sistema con dos electrones sobre la línea crítica es igual a la energía del sistema con sólo un electrón (energía del umbral). Por lo tanto conocemos una expresión analítica para la energía de nuestro sistema sobre la línea crítica en este límite. Esta expresión es conocida como la energía en el Límite de Átomo Unido (LAU) [66].

$$E_{LAU}(Z_c(R), R) = -2Z_c^2 + \frac{8}{3}R^2Z_c^4 - \frac{16}{3}R^3Z_c^5 + O(R^4), \quad (5.12)$$

Es posible derivar esta expresión de la energía sobre la línea crítica. Por definición de derivada direccional

$$D_{Z_c}E(Z, R) = \frac{dE(Z_c(R), R)}{dR} = \left. \frac{\partial E(Z, R)}{\partial R} \right|_{Z_c(R), R} + \left. \frac{\partial E(Z, R)}{\partial Z} \right|_{Z_c(R), R} \frac{dZ_c(R)}{dR}, \quad (5.13)$$

Podemos obtener información de las derivadas parciales con la ayuda del Teorema de Hellmann-Feynman [1, 2, 52, 53, 67]

$$\frac{\partial E(Z, R)}{\partial R} = ZR\gamma_R(R), \quad \gamma_R(R) > 0, \quad (5.14)$$

$$\frac{\partial E(Z, R)}{\partial Z} = -\gamma_z(R), \quad \gamma_z(R) > 0. \quad (5.15)$$

La derivada total sobre la línea crítica se obtiene de la derivación directa de (5.12)

$$\frac{dE(Z_c(R), R)}{dR} = -4Z_c \frac{dZ_c}{dR} + \frac{16}{3} R Z_c^4 + \frac{32}{3} R^2 Z_c \frac{dZ_c}{dR} - 16R^2 Z_c^5, \quad (5.16)$$

de donde

$$\frac{dZ_c(R)}{dR} = \frac{Z_c R (\gamma_R(R) - 16/3 Z_c^3)}{32/3 R^2 Z_c + \gamma_z(R) - 16R^2 Z_c^5 - 4Z_c}. \quad (5.17)$$

Teniendo en cuenta que  $\gamma_R(0)$  y  $\gamma_z(0)$  son constantes positivas y acotadas y  $Z_c(R=0) = 2Z_c^{He} \simeq 0,911$  [34, 68] podemos asegurar que

$$\left. \frac{dZ_c(R)}{dR} \right|_{R=0} = 0. \quad (5.18)$$

Además, teniendo en cuenta que cuando tomamos el límite de  $R \rightarrow 0$  tenemos un átomo de Helio de carga nuclear  $2Z$ , podemos concluir que  $Z_c(R=0) = 0,455514$  y  $\alpha(R=0) = 1$  [34, 68]. Realizar cálculos en este límite es claramente más complicado que para  $R \gg 1$ . A pesar de esto, hemos podido encontrar algunos resultados interesantes que describen el comportamiento de estos sistemas en el límite de  $R$  pequeño.

### 5.1.3. Diagrama de Estabilidad del Estado Fundamental

Obtener resultados analíticos para valores de  $R$  intermedios no es posible. En esta parte del trabajo mostramos los cálculos numéricos de la línea crítica y el exponente correspondiente usando los resultados de los capítulos 3 y 4. Vamos a expandir el estado fundamental del sistema de dos electrones en presencia de dos centros Coulombianos de la siguiente manera

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{R}, Z) = \sum_n a_n(\vec{R}, Z) \Phi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (5.19)$$

donde

$$\Phi_n = C e^{-\beta(\xi_1 + \xi_2)} (\xi_1^{p_n} \eta_1^{q_n} \xi_2^{r_n} \eta_2^{s_n} + \xi_1^{r_n} \eta_1^{s_n} \xi_2^{p_n} \eta_2^{q_n}) r_{12}^{m_n}, \quad (5.20)$$

Las coordenadas, constantes y potencias fueron definidas en el capítulo 4. Nuevamente, al igual que en el final del capítulo 4, tenemos la restricción sobre las potencias de las variables  $\eta_i$ ,  $q_n + s_n$  debe ser par. Esto es debido a que una molécula diatómica homonuclear es invariante ante inversiones con respecto al plano de simetría de la molécula. Usando el método variacional podemos obtener una cota superior para la energía del estado fundamental del sistema  $E_0^{2e^-(N)}(R, Z)$ , donde el valor de  $N$  depende de los valores donde se trunca la serie (5.19), en este caso  $N = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  tal que  $p + q + r + s + m \leq N$ . El cálculo de la energía del umbral es mucho más simple y preciso. El sistema es exactamente soluble y se reduce a la evaluación numérica de fracciones continuas. Podemos entonces definir la línea crítica en esta aproximación numérica de la siguiente forma

$$E_0^{2e^-(N)}(Z_c^{(N)}(R), R) = E_0^{1e^-(N)}(Z_c^{(N)}(R), R). \quad (5.21)$$

En la figura 5.2 podemos observar el diagrama de estabilidad del estado fundamental obtenido de esta forma junto con los resultados analíticos de las secciones precedentes. Podemos ver en esta figura una línea negra continua que representa el valor de la carga nuclear crítica en función

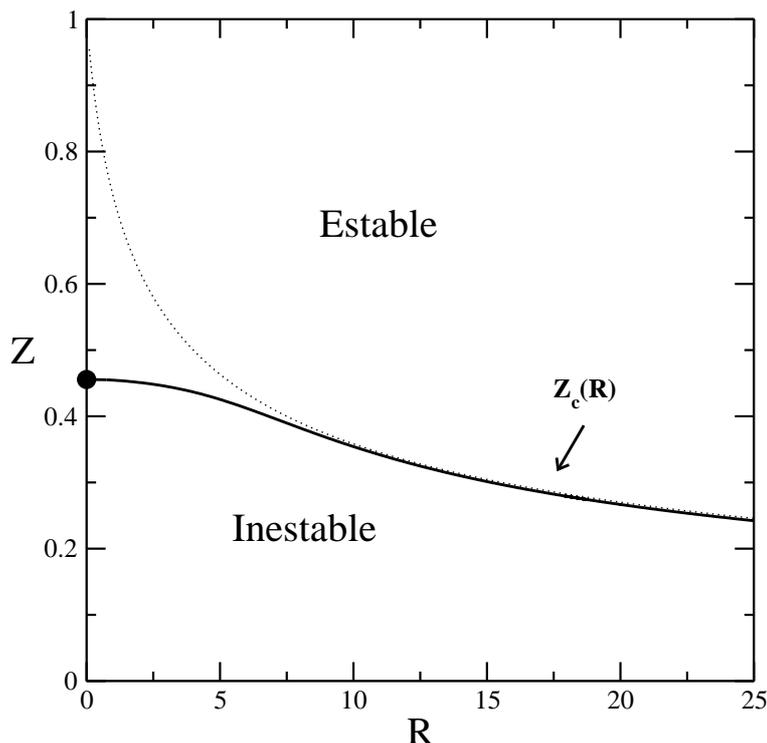


Figura 5.2: Diagrama de estabilidad del estado fundamental para una molécula homonuclear hidrogenoide. La línea negra continua muestra los resultados numéricos obtenidos con el método desarrollado en 4. La línea discontinua muestra los resultados asintóticos válidos para  $R \gg 1$  y el círculo representa el valor de la carga nuclear crítica del átomo de dos electrones ( $R = 0$ ).

de la distancia internuclear. Esta línea está calculada numéricamente para valores de  $N = 5$ . Antes de realizar los cálculos definitivos realizamos la optimización de las funciones (5.19). Es decir, encontramos el valor de  $\beta$  óptimo para el cálculo de la energía del estado fundamental. Esta operación es simple y consiste en calcular la energía en función del parámetro  $\beta$  y utilizar para los cálculos definitivos el valor del parámetro variacional que nos provee la menor energía. En la figura 5.2 podemos ver además de los resultados numéricos una línea discontinua que representa los resultados asintóticos para  $R \gg 1$ . Es notable como para valores de  $R$  grandes ( $R > 15$ ) ambos resultados, numérico y asintótico, coinciden. Por último podemos observar en el gráfico un punto negro que representa el valor crítico de la carga nuclear de un átomo con dos electrones de carga  $2Z$ . Este valor corresponde al límite de  $R \rightarrow 0$  en una molécula hidrogenoide. También es interesante ver como la línea calculada numéricamente converge con pendiente nula a este valor para  $R \rightarrow 0$ , confirmando los resultados obtenidos anteriormente en este límite.

Finalmente, utilizando los resultados de la sección 3.2, calculamos el exponente crítico de la energía del estado fundamental del sistema para distintos valores de la distancia internuclear ( $0,4 < R < 6,0$ ). Obtuvimos, como era de esperar,  $\alpha = 1,00 \pm 0,01$ . Si bien no hemos calculado el exponente crítico para todos los valores de  $R$  los resultados obtenidos sugieren fuertemente que  $\alpha(R) = 1,00 \forall R$ .

## 5.2. Estabilidad de Moléculas Diatómicas

Estudiamos en esta sección la molécula diatómica más general posible en la aproximación de masa nuclear infinita. El problema a estudiar aquí es similar al que vimos en la sección anterior pero es físicamente mucho más interesante debido a que representa en forma mas adecuada como se comportan las moléculas reales. Además de esto aparecen algunos fenómenos que en el caso anterior no estaban presentes como la disociación. El sistema consiste en dos cargas nucleares fijas (Masa Infinita) con cargas  $Z_a$  y  $Z_b$  separadas una distancia  $R$ . El caso  $Z_a = Z_b$  (Molécula diatómica Homonuclear) ha sido estudiado parcialmente en la sección anterior. El Hamiltoniano correspondiente, en unidades atómicas, es

$$H(R, Z_a, Z_b) = \sum_{i=1}^2 \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}/2|} - \frac{Z_b}{|\vec{r}_i + \vec{R}/2|} \right) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{Z_a Z_b}{R}. \quad (5.22)$$

donde se tiene en cuenta también el término de repulsión entre los núcleos. Para estimar el estado fundamental de este sistema debemos seguir el mismo procedimiento que en la sección anterior teniendo en cuenta que ya no es válida la restricción sobre los índices  $q_n$  y  $s_n$  debido a que se pierden la simetría de inversión de la molécula homonuclear. La expansión del estado fundamental se realiza de la misma forma

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{R}, Z_a, Z_b) = \sum_n a_n(\vec{R}, Z_a, Z_b) \Phi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (5.23)$$

donde

$$\Phi_n = C e^{-(\beta_1 \xi_1 + \beta_2 \xi_2)} (\xi_1^{p_n} \eta_1^{q_n} \xi_2^{r_n} \eta_2^{s_n} + \xi_1^{r_n} \eta_1^{s_n} \xi_2^{p_n} \eta_2^{q_n}) r_{12}^{m_n}, \quad (5.24)$$

donde  $p + q + r + s + m \leq N$  y la restricción  $q_n + s_n$  par solo se aplica en el caso  $Z_a = Z_b$ . Teniendo en cuenta que la presencia del término de repulsión nuclear introduce el concepto de posición de equilibrio, el estado fundamental del sistema esta determinado de la siguiente forma

$$E_0^{H_2(N)}(Z_a, Z_b; R_{eq}) = \min_R (E_0^{(N)}(Z_a, Z_b; R)), \quad (5.25)$$

donde  $E_0^{(N)}(Z_a, Z_b; R)$  es una cota superior de la energía del estado fundamental del Hamiltoniano (5.22) calculada mediante el método variacional de Ritz usando las funciones (5.24).

Está totalmente claro que la energía del estado fundamental de una molécula diatómica con dos electrones es una función continua de las cargas nucleares. A medida que variamos los valores de dichas cargas nucleares, las llamadas Curvas de Energía Potencial (PECs) sufren continuas deformaciones. El objetivo principal de esta parte del trabajo es identificar las PECs con configuraciones moleculares estables o inestables y determinar los distintos regímenes de estabilidad del sistema.

Tratemos de entender el diagrama de estabilidad del estado fundamental en el plano  $Z_a - Z_b$ . En este diagrama debemos poder identificar cuatro regiones. La primera de estas es la correspondiente a la zona en la cual los valores de  $Z_a$  y  $Z_b$  permiten que la molécula diatómica sea completamente estable con dos electrones. Es en esta zona donde vive la molécula de Hidrógeno ( $Z_a = Z_b = 1$ ). Para valores muy chicos de las cargas nucleares el potencial producido por los dos centros Coulombianos es incapaz de ligar dos electrones. La línea que divide a estas dos regiones es la línea crítica o de ionización de la molécula de dos electrones. En la zona de cargas pequeñas

la molécula diatómica con dos electrones es inestable, y la configuración estable corresponde al sistema de un electrón en presencia de dos centros Coulombianos. Es muy diferente la situación que se presenta para valores de la carga nuclear grande. La repulsión nuclear aumenta desestabilizando el sistema. Aumentando el valor de las cargas nucleares llegamos a una situación en la que si bien el sistema sigue teniendo estados ligados y función de onda de módulo cuadrado integrable, la ecuación (5.25) no tiene solución para valores finitos de la distancia internuclear. En este caso el sistema "prefiere" que las cargas nucleares del sistema se encuentren lo mas alejadas posibles. Este fenómeno se conoce como disociación de un sistema molecular en la aproximación de masa nuclear infinita. El régimen de disociación esta dividido en dos. El régimen Metaestable en el cual existe un mínimo en la energía en función de  $R$  (finito) pero este es un mínimo local. Y finalmente el régimen completamente inestable en el cual las PECs no tienen ningún mínimo para valores finitos de la distancia internuclear. Además es importante notar que la forma en la que disocia la molécula puede ser distinto dependiendo de que tan asimétrica es la molécula. Para moléculas muy asimétricas es conveniente que los dos electrones se vayan con el núcleo más grande mientras que cuando el sistema es mas simétrico un electrón se quedará con cada núcleo.

Finalmente debemos calcular en forma numérica las líneas críticas (Ionización y disociación) que dividen las distintas zonas del diagrama de estabilidad del estado fundamental. Para esto debemos tener claras las siguientes definiciones.

- Línea de Ionización

El sistema es estable con respecto a la ionización cuando la energía del estado fundamental de la molécula diatómica con dos electrones  $E_0^{H_2}$  es menor que la energía del estado fundamental del sistema de un electrón y dos centros (Energía del Umbral  $E_0^{H_2^+}$ ). Entonces la línea de ionización está definida a partir de

$$E_0^{H_2}(Z_a, Z_b; R_{eq}^{H_2}) - E_0^{H_2^+}(Z_a, Z_b; R_{eq}^{H_2^+}) = 0. \quad (5.26)$$

- Línea de Disociación

- Línea Estable-Metaestable (EM)

El sistema es completamente estable respecto a la disociación para valores de las cargas nucleares para las cuales las PECs poseen un mínimo global para valores finitos de la distancia internuclear. Mientras que el sistema se vuelve metaestable frente a la disociación cuando las PECs continúan teniendo un mínimo para valores finitos de la distancia internuclear, pero este mínimo es local. El mínimo global se encuentra en  $R = \infty$ . Definimos la línea  $EM$  como la línea que divide la zona donde el sistema es estable de donde es metaestable. Es decir

$$E_0^{H_2}(Z_a, Z_b; R_{eq}^{H_2}) - \min[E_0^{He}(\max[Z_a, Z_b]), E_0^H(Z_a) + E_0^H(Z_b)] = 0, \quad (5.27)$$

donde  $E_0^{He}(Z)$  es la energía del estado fundamental de un átomo con dos electrones y carga nuclear  $Z$  y  $E_0^H(Z)$  la energía del estado fundamental de un átomo de un electrón y carga nuclear  $Z$ . Como mencionamos anteriormente la disociación es asimétrica cuando el umbral de la misma es  $E_0^{He}(Z)$  y es simétrica en el otro caso.

Estas situaciones pierden algo de sentido cuando se estudian en el límite de masa nuclear infinita. Los estados metaestables que estudiamos en este sistema pueden estar

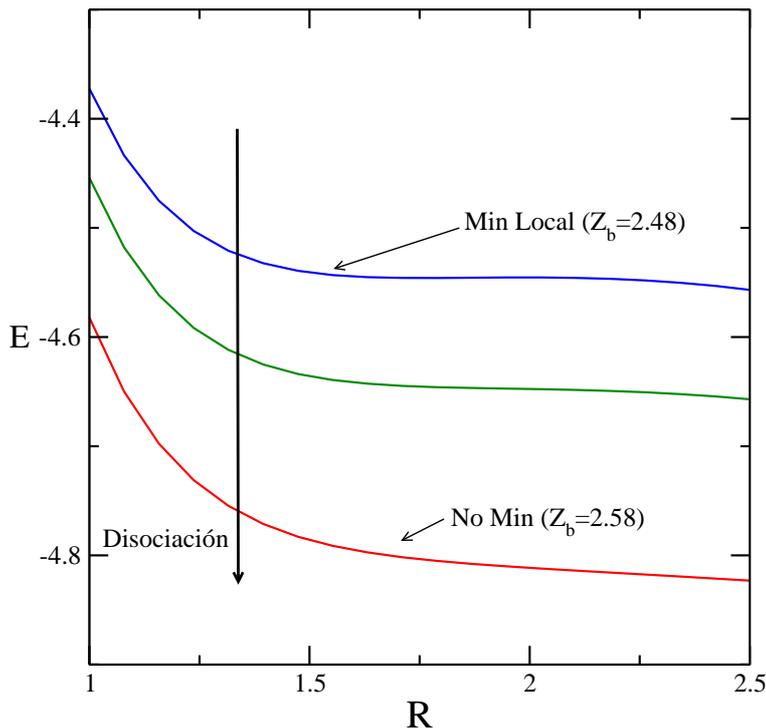


Figura 5.3: PECs para una molécula diatómica Heteronuclear con dos electrones ( $Z_a = 2,0$ ). La curva azul presenta un mínimo local y por lo tanto corresponde a una situación metaestable. La curva roja claramente perdió el mínimo y para estos valores de la carga nuclear el sistema es inestable.

relacionados con resonancias o estados de vida media finita cuando se los estudia fuera de la aproximación de Born-Oppenheimer.

- Línea Metaestable-Inestable (MI)

Finalmente la transición más fácil de definir es la transición de metaestable a inestable. El sistema se vuelve completamente inestable cuando el mínimo local, presente en la zona metaestable, no se encuentra más en las PECs para valores finitos de  $R$  (ver figura 5.3). En la configuración completamente inestable las curvas tienen un solo mínimo en  $R = \infty$ .

Los detalles técnicos en esta parte del trabajo resultaron ser parte importante del mismo. En primer lugar observamos que las funciones utilizadas (5.24) poseen dos parámetros variacionales a diferencia de las que empleamos en secciones anteriores. Esto permite obtener mejores resultados para sistemas moleculares asimétricos. Esta ventaja está acompañada por dos complicaciones. La primera es que ahora para  $N = 5$  el número de funciones que debemos utilizar es mucho mayor que en el caso de las moléculas homonucleares. La segunda es que la optimización de los parámetros es un problema más complejo y que insume mucho más tiempo. Además es desconocido el hecho de que las coordenadas proladas esferoidales están mejor preparadas para trabajar con valores intermedios de  $ZR$  [13] y para sistemas simétricos. Claramente esto es un problema a la hora

de querer calcular cantidades relacionadas a la disociación (ver figura 5.3). Con el objetivo de corroborar los resultados obtenidos con nuestro método en algunas regiones de los parámetros del Hamiltoniano desarrollamos un código simple para el cálculo de energías moleculares utilizando la técnica conocida como Quantum Diffusion Monte Carlo (QDMC) [69, 70]. Desarrollamos un QDMC con muestreo pesado (importance sampling) usando

$$\Phi(\mathbf{R}) = f(r_{12})g(\vec{r}_1)g(\vec{r}_2), \quad (5.28)$$

como función guía, donde  $f(r)$  es el factor de correlación de Jastrow[69].

$$f(r) = \exp \left[ \frac{r}{2(1 + \beta r)} \right], \quad (5.29)$$

y  $g(\vec{r})$  es la función de una sola partícula

$$g(\vec{r}) = e^{-\alpha_a r_a} + e^{-\alpha_b r_b}. \quad (5.30)$$

Los parámetros  $\alpha_a$  y  $\alpha_b$  son determinados para que se cumpla la condición de cúspide y  $\beta$  es un parámetro variacional calculado con la ayuda de una simulación variacional por Monte Carlo (VMC)[69].

Una descripción detallada de métodos Montecarlo Ab Initio aplicados a problemas cuánticos se puede encontrar en el libro de texto de Hammond, Lester y Reynolds [69].

Si bien en general QDMC es mucho menos preciso que el cálculo variacional, este método asegura precisión uniforme en toda la región de los parámetros del Hamiltoniano. Por eso cuando trabajamos con valores grandes de  $ZR$  o con sistemas muy asimétricos testeamos nuestros resultados con QDMC.

En la figura (5.3) se pudo observar como se modifican las PECs a medida que variamos una de las cargas nucleares. En este caso fijamos  $Z_a = 2,0$  y variamos  $Z_b$  desde la región donde la molécula es metaestable hasta donde finalmente pierde la estabilidad. Estos resultados en particular, obtenidos para  $N = 5$  y con  $\beta_i$  óptimo fueron comparados satisfactoriamente con resultados obtenidos utilizando QDMC. Como ya mencionamos en sistemas moleculares asimétricos el método variacional comienza a fallar para valores grandes de la distancia internuclear. Como sabemos este método nos provee una cota superior de la energía y por lo tanto mientras más grande sea  $R$  mayor será el valor de la energía que obtenemos. Esto puede producir mínimos en la energía en función de  $R$  físicamente incorrectos, debidos al mal funcionamiento de nuestra aproximación. Consideramos que los cálculos realizados con QDMC sirven para descartar que este tipo de errores estén presentes en nuestro trabajo.

En la figura 5.4 vemos el resultado de los cálculos numéricos que realizamos para la obtención del diagrama de estabilidad del estado fundamental de la molécula diatómica. Las distintas líneas críticas están especificadas en el recuadro dentro de la figura. Podemos ver que en algunas zonas de la línea *MI* encontramos unas barras de error, estas representan los cálculos realizados con QDMC que corroboran nuestros resultados en las zonas más complicadas. Los cálculos variacionales fueron realizados con  $N = 5$  y optimizando los dos parámetros variacionales en las distintas regiones de los parámetros  $Z_a$  y  $Z_b$ .

En la figura 5.4 se pueden identificar las cuatro zonas mencionadas anteriormente. La región **I** donde el sistema es estable con los dos electrones. La región **II** donde el sistema ionizó, es decir que los dos centros son capaces de ligar solo un electrón. Estas zonas están separadas por la línea de ionización (punto-rama). La zona **III** en la cual el sistema es metaestable. Esta zona se separa

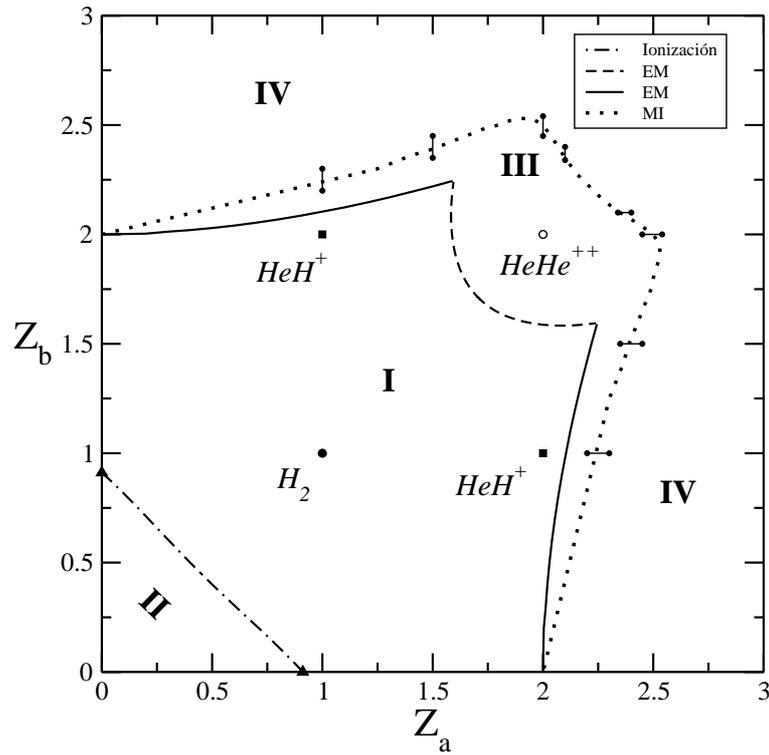


Figura 5.4: Diagrama de estabilidad del estado fundamental para moléculas diatómicas con dos electrones. Se pueden observar la línea de ionización entre la zona I y la zona II, la línea de disociación Estable-Metaestable (EM) entre las zonas I y III y la de disociación Metaestable-Inestable (MI) entre la zona III y la IV.

de la estable (**II**) por la línea de disociación Estable-Metaestable. La línea continua representa la disociación del sistema en un átomo de dos electrones más un núcleo y la línea de trazos representa la disociación en dos átomos hidrogenoides. Por último la zona de completa inestabilidad, la zona **IV**, separada de la anterior por la línea de disociación Metaestable-Inestable (puntos). En la figura se pueden observar algunos sistemas moleculares reales representados por puntos. En la zona estable tenemos dos moléculas, la molécula de hidrógeno (círculo lleno) y el catión  $HeH^+$  (cuadrado). En la región metaestable encontramos solo el doble catión de Helio molecular  $HeHe^{++}$  (punto vacío). Todos los otros sistemas moleculares diatómicos con dos electrones son inestables.

# Capítulo 6

## Iones Moleculares Negativos

La posibilidad de que moléculas neutras sean capaces de ligar uno o dos electrones es un tema de investigación abierto en diversas áreas de la física y la química. Entre los casos "límites" de aniones y dianiones moleculares grandes observados experimentalmente [25] y los aparentemente inexistentes dianiones atómicos, se encuentran las moléculas pequeñas. Estos últimos sistemas son los que estudiamos en este capítulo de la tesis. Cabe destacar que resulta adecuado modelar sistemas moleculares simple o doblemente ionizados como 1 o 2 electrones en presencia de centros moleculares, los cuales pueden representar núcleos atómicos, o más generalmente, fragmentos de un sistema mayor. El caso más simple que estudiamos en esta parte del trabajo es la posibilidad de que moléculas lineales neutras sean capaces de ligar un electrón extra a través de su momento dipolar o cuadrupolar. Esta clase de sistemas siguen siendo estudiados y aún hoy existen cuestiones no resueltas. Garrett recopila en un artículo muy reciente [71] los resultados más interesantes sobre aniones cuadrupolares lineales. El caso de moléculas polares capaces de ligar dos electrones extras resulta aún más interesante. Poco es lo que se sabe, aún en la aproximación de Born-Oppenheimer, acerca de sistemas multipolares capaces de ligar débilmente dos electrones. El modelo más simple para el estudio de estos sistemas consiste en 2 electrones en presencia de 2 centros Coulombianos. Los cálculos teóricos realizados por el grupo de Sarasola [72, 73] y muchos otros existentes en la literatura fueron realizados utilizando *software* comercial para el cálculo de energías (por ejemplo GAUSSIAN, GAMESS, etc). Estamos convencidos que estos programas, que resultan muy precisos en cierto tipo de cálculos, pueden ser particularmente inadecuados para calcular propiedades de interés cerca del umbral del continuo. En este capítulo hacemos un estudio completo de las propiedades críticas de un dianión dipolar utilizando el método desarrollado en el capítulo 4 obteniendo resultados precisos y confiables [74] (ver punto 4 del apéndice D.)

### 6.1. Aniones Moleculares

En esta sección inicial estudiaremos la posibilidad de que moléculas de carga neta nula sean capaces de ligar un electrón a través de su momento dipolar o cuadrupolar. En ambos casos vamos a mostrar resultados obtenidos utilizando la técnica de FSS desarrollada en el capítulo 3. En el caso del anión dipolar resumiremos resultados obtenidos por Pablo Serra y Sabre Kais en el 2003 [75]. Para los aniones cuadrupolares mostraremos los primeros resultados obtenidos en este trabajo de tesis, parte de los cuales forman parte de trabajos previos a la misma [76].

### 6.1.1. Anión Cuadrupolar

Vamos a estudiar un electrón en el campo generado por tres cargas alineadas. Coloquemos una carga de magnitud  $Z$  en el origen de coordenadas y dos de magnitud  $-Z/2$  en las posiciones  $R\hat{k}$  y  $-R\hat{k}$ . El caso del potencial generado por el cuadrupolo puntual merece algunas observaciones. Simons y colaboradores [77] estudiaron la estabilidad de moléculas cuadrupolares con exceso de un electrón y llegaron a la conclusión de que este sistema es estable para cualquier valor del momento cuadrupolar. Esto, como veremos más adelante y como demostramos rigurosamente en [76], no es correcto. El error de los autores radica en la utilización del potencial generado por el cuadrupolo puntual

$$V_{QP}(\vec{r}) = -\frac{QP_2(\cos\theta)}{r^3}. \quad (6.1)$$

Se puede demostrar que el Hamiltoniano para un electrón en presencia del potencial  $V_{QP}$  no admite soluciones físicas [52, 53]. Este Hamiltoniano no está acotado por debajo y tiene soluciones de módulo cuadrado integrable con energías negativas, arbitrariamente grandes, para cualquier valor de  $Q$ . Claramente esta patología en las soluciones de la ecuación de Schrödinger conducen a las conclusiones erróneas de Simon. Una forma simple de solucionar este problema es cambiar el comportamiento del potencial (6.1) para  $r \rightarrow 0$  [76]. Otra forma de obtener soluciones físicamente aceptables, que es la que nosotros vamos a emplear, es trabajar con un cuadrupolo finito. En primer lugar confirmemos que el sistema neutro formado por tres cargas alineadas puede ser considerado una molécula cuadrupolar. La distribución de cargas para este sistema es

$$\rho(\vec{r}) = Z\delta(x)\delta(y) \left[ -\frac{1}{2}(\delta(z-R) + \delta(z+R)) + \delta(z) \right]. \quad (6.2)$$

El potencial electrostático generado por este sistema de cargas es

$$V(\vec{r}) = \frac{Z}{r} - \frac{Z}{2} \left( \frac{1}{|\vec{r} + R\hat{k}|} + \frac{1}{|\vec{r} - R\hat{k}|} \right), \quad (6.3)$$

y lo podemos reescribir de la siguiente manera

$$V(r) = \frac{Z}{r} - \frac{Z}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \left( \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos(\theta)) + \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} (-1)^l P_l(\cos(\theta)) \right). \quad (6.4)$$

Se puede ver en (6.4) que el potencial se divide en dos, uno que actúa dentro de una esfera de radio  $R$  y otro fuera de la misma, es decir

$$V(r) = \begin{cases} \frac{Z}{r} - Z \sum_{l_{par}=0}^{\infty} \frac{r^l}{R^{l+1}} P_l(\cos(\theta)) & r < R \\ -Z \sum_{l_{par}=2}^{\infty} \frac{R^l}{r^{l+1}} P_l(\cos(\theta)) & r > R \end{cases}$$

Se puede ver en la ecuación (6.4) que, tanto el momento monopolar, como el dipolar son nulos. Es decir que el momento multipolar no nulo más bajo es el cuadrupolar, y por lo tanto podemos considerar a nuestro sistema un cuadrupolo. El Hamiltoniano correspondiente a un electrón en presencia de este sistema cuadrupolar en unidades atómicas es

$$H(Z, R) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \frac{Z}{2} \left( \frac{1}{|\vec{r} - R\hat{k}|} + \frac{1}{|\vec{r} + R\hat{k}|} \right). \quad (6.5)$$

Este Hamiltoniano se puede escalear en cualquiera de las variables  $Z$  o  $R$

$$H(Z, R) = Z^2 H(1, ZR) = \frac{1}{R^2} H(ZR, 1). \quad (6.6)$$

Es evidente luego de la transformación de escala que sólo necesitamos un parámetro para describir el sistema. Este parámetro es  $q = ZR$  y el Hamiltoniano en esta variable toma la forma

$$H_s(q) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{q}{r} + \frac{q}{2} \left\{ \frac{1}{|\vec{r} - \hat{k}|} + \frac{1}{|\vec{r} + \hat{k}|} \right\}. \quad (6.7)$$

Es interesante ver que

$$[H_s(q), L_z] = 0 \quad \text{and} \quad [H_s(q), \Pi_z] = 0, \quad (6.8)$$

donde  $L_z$  es el momento angular en la dirección del eje  $z$  y  $\Pi_z$  es el operador inversión para el eje  $z$ ,  $\Pi_z \Phi(x, y, z) = \Phi(x, y, -z)$ . Por lo tanto concluimos que el estado fundamental no tiene dependencia en el ángulo azimutal y es una función par en la coordenada  $z$ . Para la realización de los cálculos en este sistema debemos expandir el estado fundamental de la siguiente manera

$$\Phi_0(\vec{r}, q) = \sum_n b_n(q) \psi_n(\vec{r}). \quad (6.9)$$

y la base  $\{\psi_n\}$  corresponde en este caso a las funciones de Slater, muy utilizadas en cálculos de propiedades electrónicas de sistemas atómicos y moleculares.

$$\psi_{m,n}(\vec{r}) = \left[ \frac{4\pi \beta^{2m+3}}{(4n+1)(2m+2)!} \right]^{1/2} e^{-\beta r/2} r^m P_{2n}(\theta) \quad ; \quad m = 0, 1, \dots \quad ; \quad n = 0, 1, \dots, \left[ \frac{m}{2} \right] \quad (6.10)$$

donde  $\beta$  es un parámetro variacional. Todos los elementos de matriz necesarios para el estudio del estado fundamental se pueden obtener en forma analítica. Los elementos de matriz correspondientes a la normalización son

$$\langle m, n | m', n' \rangle = \frac{(m+m'+2)!}{[(2m+2)!(2m'+2)!]^{1/2}} \delta_{n,n'}. \quad (6.11)$$

Los correspondientes a la energía cinética son

$$\langle m, n | T | m', n' \rangle = \frac{\beta^2 (m+m')!}{2[(2m+2)!(2m'+2)!]^{1/2}} \left( 2n(2n+1) - \frac{1}{4}[(m-m')^2 - (m+1) - (m'+1)] \right) \delta_{n,n'}. \quad (6.12)$$

Y finalmente los elementos de matriz del potencial cuadrupolar

$$\left\langle m, n \left| \frac{1}{r} \right| m', n' \right\rangle = \frac{\beta (m+m'+1)!}{[(2m+2)!(2m'+2)!]^{1/2}} \delta_{n,n'} \quad (6.13)$$

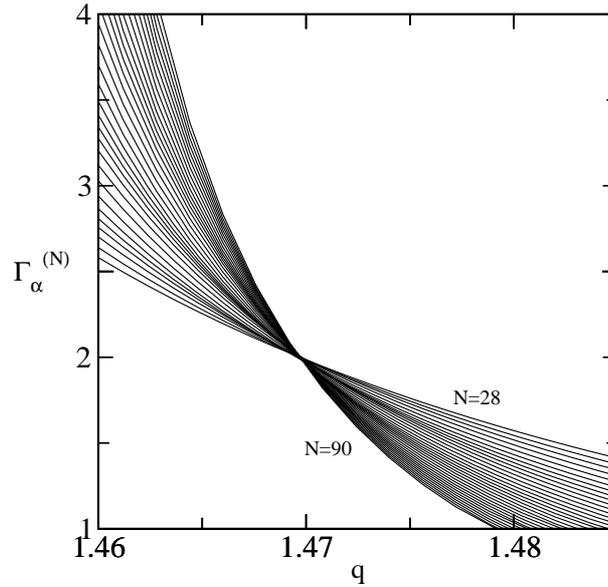


Figura 6.1: Cálculos de las funciones  $\Gamma_{\alpha}^{(N)}$  para el estado fundamental del anión cuadrupolar con  $N = 28, 30, \dots, 90$ .

y

$$\left\langle m, n \left| \frac{1}{|\vec{r} \pm \hat{k}|} \right| m', n' \right\rangle = \beta \sqrt{\frac{(4n+1)(4n'+1)}{(2m+2)!(2m'+2)!}} \sum_{k_{par}=2|n-n'|}^{k_{par}=2|n+n'|} \frac{\gamma_{nm'k}^2}{2n+2n'+k+1} \quad (6.14)$$

$$\frac{(m+m'+k+2)! + \beta^{2k+1} \Gamma(m+m'-k+2, \beta) - \Gamma(m+m'+k+3, \beta)}{\beta^{k+1}},$$

donde  $\Gamma(n, z)$  es la función gama incompleta [51].

Teniendo en cuenta las simetrías mencionadas está claro que debemos considerar sólo valores pares de  $n$ . Entonces si truncamos la base a un valor máximo de  $m$ ,  $m = 0, \dots, N$  el número de funciones que utilizaremos para expandir el estado fundamental será

$$M(N) = \begin{cases} \frac{N^2+4N+3}{4} & N \text{ impar} \\ \left(\frac{N+2}{2}\right)^2 & N \text{ par} \end{cases}$$

Para los cálculos realizados utilizando FSS con la ecuación (3.31) se tomó  $N' = N + 2$  debido a los efectos de paridad [78]. En la figura 6.1 se pueden observar los resultados de los cálculos de las funciones  $\Gamma_N$  para valores pares de  $N = 28, 30, \dots, 90$ . Cuando truncamos la base a orden  $N$  obtenemos valores únicos de  $q_c^{(N)}$ ,  $\alpha^{(N)}$  de los cortes de estas funciones.

En la figura 6.2 vemos el cálculo de los parámetros críticos  $q_c^{(N)}$  y la extrapolación correspondiente que permite obtener un valor estimado del parámetro  $q_c^{ext} = 1,4696 \pm 0,0005 \text{ ua}$ . De la misma forma

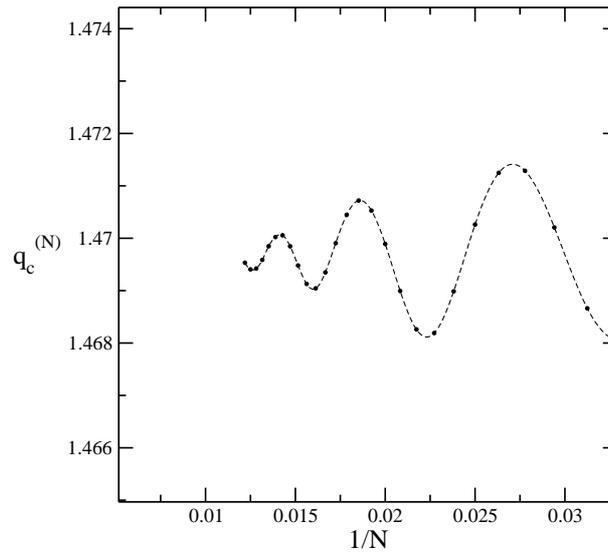


Figura 6.2: Cálculos FSS del parámetro crítico para el estado fundamental del anión cuadrupolar.

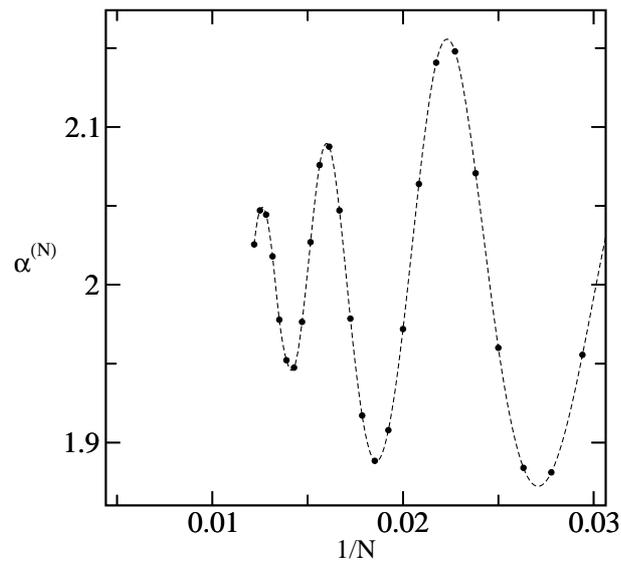


Figura 6.3: Cálculos FSS del exponente crítico para el estado fundamental del anión cuadrupolar.

obtenemos valores para el exponente crítico en función de  $1/N$  en la figura 6.3 y extrapolando  $\alpha^{(ext)} = 1,98 \pm 0,03$ .

Algo que debemos tener en cuenta es que el comportamiento oscilatorio de las curvas de  $q_c^{(N)}$  y  $\alpha^{(N)}$  en función de  $1/N$  hace más complicada y menos confiable las extrapolaciones a  $N \rightarrow \infty$ . En la mayoría de los cálculos realizados con esta técnica para sistemas atómicos y moleculares se

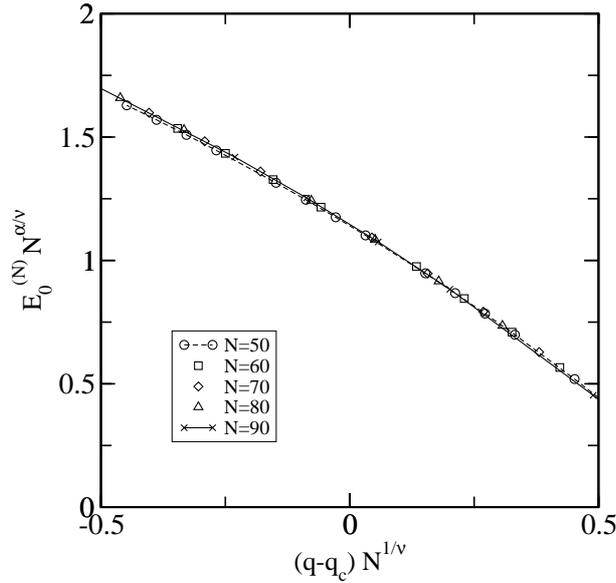


Figura 6.4: Colapso de los datos para el estado fundamental del anión cuadrupolar para  $\nu = 1$ ,  $\alpha = 2$  y  $q_c = 1,470$ .

obtienen curvas monótonas [75, 33] lo que simplifica mucho el procedimiento de extrapolación. Una forma de corroborar los resultados anteriores es verificar el colapso de los datos [33] con  $\alpha = 2$  y  $\nu = 1$  dejando  $q_c$  como parámetro libre. Debemos obtener el valor de  $q_c$  tal que las curvas  $E_0^{(N)} N^{\alpha/\nu}$  en función de  $(q - q_c)^{1/\nu}$  colapsan en una misma curva universal. Entonces calculamos la energía del estado fundamental para distintos valores de  $N$  y minimizamos las distancias entre dichas curvas. En la figura 6.4 vemos el colapso de los datos para el valor del parámetro que minimiza las distancias  $q_c = 1,470$  que esta en total acuerdo con el valor previamente obtenido. En [76] se pueden observar cálculos con una base en coordenadas elípticas que, si bien no son recomendables para este sistema, permite obtener curvas monótonas crecientes (decrecientes) para el exponente crítico (parámetro crítico). Estos resultados son menos precisos para cada valor de  $N$ , pero el comportamiento monótono permite una mejor extrapolación. Los resultados obtenidos con esta base son  $q_c^{ext} = 1,4697 \pm 0,0001 a.u.$  y  $\alpha^{(ext)} = 1,84 \pm 0,04$ . Finalmente uno puede concluir que el sistema cuadrupolar estudiado aquí es capaz de ligar un electrón para valores del parámetro  $q > 1,470$  y que la energía del estado fundamental se aproxima a cero en forma cuadrática ( $\alpha = 2$ ). Este último resultado implica que no existe función de onda de módulo cuadrado integrable en el umbral [79].

### 6.1.2. Anión Dipolar

La posibilidad de que el campo eléctrico producido por un dipolo finito sea capaz de ligar un electrón es un problema que ha sido estudiado desde los años 40 [80, 81, 82, 83, 75]. El dipolo finito consiste en dos centros Coulombianos de cargas  $Z$  y  $-Z$  separados por una distancia  $R$ . El Hamiltoniano correspondiente a un electrón en presencia de este dipolo finito, en la aproximación de Born-Oppenheimer y en unidades atómicas, es

$$H(Z, R) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - Z \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{|\vec{r} - R\hat{k}|} \right). \quad (6.15)$$

Este Hamiltoniano se puede escalear en cualquiera de las variables  $Z$  o  $R$

$$H(Z, R) = Z^2 H(1, \mu) = \frac{1}{R^2} H(\mu, 1). \quad (6.16)$$

Es evidente luego de la transformación de escala que sólo necesitamos un parámetro para describir el sistema,  $\mu = Z R$  (momento dipolar) y el Hamiltoniano sobre el cual trabajamos es

$$H_s(\mu) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \mu \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{|\vec{r} - \hat{k}|} \right) \quad (6.17)$$

Pablo Serra y Sabre Kais realizaron un estudio detallado usando el método FSS para estudiar las propiedades críticas de los aniones dipolares [75]. En este trabajo encontraron, empleando la misma base que utilizamos para el anión cuadrupolar, que un campo eléctrico dipolar es capaz de ligar un electrón para valores de  $\mu > 0,655 ua$ . Además verificaron que la energía del estado fundamental se aproxima a cero en forma exponencial cuando  $\mu \rightarrow \mu_c = 0,655 ua$ , es decir  $\alpha = \infty$  [81]. Entre otras implicancias, esto último significa que el anión dipolar no posee función de onda de módulo cuadrado integrable en el umbral [79].

## 6.2. Dianión Molecular: dos electrones en un campo eléctrico dipolar

En esta sección estudiamos el comportamiento crítico de dos electrones en presencia de un campo eléctrico producido por un dipolo finito. El dipolo finito, al igual que en la sección anterior, consiste en dos centros Coulombianos de cargas  $Z$  y  $-Z$  separados por una distancia  $R$ . Trataremos de entender a lo largo de esta parte del trabajo, como este sistema de carga neta nula, es capaz de ligar dos electrones a través de su momento dipolar.

El Hamiltoniano correspondiente a dos electrones en presencia de este dipolo finito, en la aproximación de Born-Oppenheimer y en unidades atómicas es

$$\mathcal{H}(Z, R, \vec{r}) = \sum_{i=1}^2 \left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - Z \left( \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}/2|} - \frac{1}{|\vec{r}_i + \vec{R}/2|} \right) \right] + \frac{1}{r_{12}}, \quad (6.18)$$

donde los núcleos de carga  $Z$  y  $-Z$  ( $Z > 0$ ) están ubicados sobre el eje  $z$  en  $R/2$  y  $-R/2$  respectivamente. A diferencia del caso de las moléculas hidrogenoides estudiadas en el capítulo 5, en este caso es conveniente realizar una transformación de escala simple [33] como la que utilizamos en los aniones dipolares y cuadrupolares. Esta transformación del Hamiltoniano (6.18) se puede realizar sobre la variable  $R$  o la variable  $Z$ . En este caso elegimos, en forma totalmente arbitraria, realizar la transformación de escala sobre la variable  $R$ , obteniendo

$$\mathcal{H}(Z, R, \vec{r}) = \frac{1}{R^2} \mathcal{H}_s(\lambda_1, \lambda_2, \vec{r}/R), \quad (6.19)$$

donde  $\lambda_1 = ZR$ ,  $\lambda_2 = R$  y

$$\mathcal{H}_s = \sum_{i=1}^2 \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \lambda_1 \left( \frac{1}{|\vec{r}_i - \hat{k}/2|} - \frac{1}{|\vec{r}_i + \hat{k}/2|} \right) \right] + \frac{\lambda_2}{r_{12}}. \quad (6.20)$$

Es necesario hacer una pequeña aclaración. La transformación de escala que hemos realizado en este Hamiltoniano es válida para cualquier valor finito de  $Z$  y  $R \neq 0$  pero el límite  $R \rightarrow 0$  está bien definido. Independientemente de esto puede resultar interesante estudiar el comportamiento del Hamiltoniano (6.20) en  $\lambda_2 = 0$ .

De la misma forma que en el capítulo 5 donde estudiamos moléculas hidrogenoides, debemos tener identificado el umbral del sistema. En este caso no tiene sentido hablar de disociación. El término de interacción nuclear que en las moléculas hidrogenoides nos permitía hablar de una posible disociación, es en este caso atractivo. Por lo tanto la inclusión de este término en el Hamiltoniano dipolar (6.18) no nos permite obtener información interesante sobre la física del sistema. Volviendo a la identificación del umbral de ionización del sistema, está claro que la pérdida de un electrón se producirá cuando el sistema de dos cargas  $Z$  y  $-Z$  separadas por una distancia  $R$  sea más estable con un solo electrón. El umbral de ionización es entonces el anión dipolar, estudiado en forma detallada por muchos autores [75, 80, 81, 82, 83] y sobre el cual hicimos una breve discusión en 6.1.2. Identificando el umbral de ionización en (6.20) escribimos

$$\mathcal{H}_s = h(\lambda_1, \vec{r}_1) + h(\lambda_1, \vec{r}_2) + \frac{\lambda}{r_{12}}, \quad (6.21)$$

donde  $h$  es el hamiltoniano de un electrón en presencia de un campo eléctrico dipolar, es decir el anión dipolar,

$$h(\lambda_1, \vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \lambda_1 \left( \frac{1}{|\vec{r} - \hat{k}/2|} - \frac{1}{|\vec{r} + \hat{k}/2|} \right). \quad (6.22)$$

Donde lo único que cambió con respecto a (6.17) son las posiciones de los centros Coulombianos y que  $\mu = \lambda_1$ . Es posible demostrar que para  $\lambda_1 > \mu_c$  existe  $\lambda_2^c(\lambda_1) > 0$  tal que para  $\lambda_2 < \lambda_2^c$  el sistema es capaz de ligar dos electrones [84]. En caso de querer ser consistentes con la sección 3.2 deberíamos definir  $\lambda_2 = 1/R$ , pero esto no es necesario ya que es una elección completamente arbitraria y resulta mucho más adecuada desde el punto de vista físico la definición  $\lambda_2 = R$ .

Hasta ahora somos capaces de determinar, en el espacio de los parámetros del Hamiltoniano (6.21), la región donde el sistema es capaz de ligar al menos un electrón (ver sección 6.1.2). Es interesante notar que en este caso, el umbral del sistema es capaz de ionizar para ciertos valores de los parámetros, a diferencia del sistema de un electrón del capítulo 5 que es estable para cualquier valor de los mismos. De la misma forma que en capítulos anteriores estamos interesados en estimaciones numéricas del estado fundamental de este sistema. La ecuación de Schrödinger para el dipolo de dos electrones que estudiaremos aquí es

$$\mathcal{H}_s(\lambda_1, \lambda_2) \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \lambda_1, \lambda_2) = E_0(\lambda_1, \lambda_2) \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \lambda_1, \lambda_2), \quad (6.23)$$

donde  $\mathcal{H}_s$  fue definido en la ecuación (6.20). Teniendo en cuenta lo desarrollado en los capítulos 4 y 5, la función de onda de prueba es de la forma

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \lambda_1, \lambda_2) = \sum_n a_n(\lambda_1, \lambda_2) \Phi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (6.24)$$

donde

$$\Phi_n = C e^{-\beta(\xi_1 + \xi_2)} (\xi_1^{p_n} \eta_1^{q_n} \xi_2^{r_n} \eta_2^{s_n} + \xi_1^{r_n} \eta_1^{s_n} \xi_2^{p_n} \eta_2^{q_n}) r_{12}^{m_n}, \quad (6.25)$$

exactamente igual que para el caso de la molécula diatómica con dos electrones (molécula hidrogenoide) estudiada en el capítulo 5.  $C$  es la constante de normalización,  $(\xi, \eta, \phi)$  son las coordenadas proladas esferoidales y  $\beta$  es un parámetro variacional. Las potencias son números enteros tal que  $p_n, q_n, r_n, s_n, m_n \geq 0$ .

Debemos calcular también la energía del estado fundamental del anión dipolar (umbral del sistema). En este caso la ecuación de Schrödinger correspondiente es

$$h(\lambda_1) \phi_0(\vec{r}, \lambda_1) = \mathcal{E}_0(\lambda_1) \phi_0(\vec{r}, \lambda_1), \quad (6.26)$$

donde  $h$  está definido en la ecuación (6.22) y la función de onda de prueba es de la forma

$$\phi_0(\vec{r}, \lambda_1) = \sum_n b_n(\lambda_1) \psi_n(\vec{r}). \quad (6.27)$$

y la base  $\{\psi_n\}$  utilizada en este caso es la compuesta por las funciones de Slater de la misma forma que en el caso del anión cuadrupolar pero sin las restricciones impuestas por la simetría de inversión.

En este caso la función de onda aproximada para el dipolo de dos electrones (6.24) es truncada para un valor máximo  $N$  tal que  $p_n + q_n + r_n + s_n + m_n \leq N$ , y por lo tanto el número  $M(N)$  de funciones utilizadas para realizar la expansión es

$$M(N) = \begin{cases} \frac{1}{240}(N+2)(N+3)(N+4)(10+N(N+6)) & N \text{ par} \\ \frac{1}{240}(N+1)(N+3)(N+5)(13+N(N+6)) & N \text{ impar} \end{cases}$$

Antes de realizar los cálculos definitivos debemos optimizar el parámetro variacional  $\beta$ . El parámetro óptimo varía para cada región de los parámetros del Hamiltoniano (6.20)  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ . Los resultados numéricos que veremos en esta sección del trabajo están realizados usando  $\beta = 1,0; 0,9; 0,4; 0,2; 0,15$ .

Algo que merece ser destacado es el contraste entre el número de funciones  $\Gamma_\alpha^{(N)}$  que se pueden ver en la figura 6.5 para el dipolo con dos electrones y las que se observan en la figura 6.1 para el anión cuadrupolar, o las que se pueden obtener en el caso del anión dipolar [75]. Esto claramente es debido a las limitaciones numéricas que surgen a la hora de trabajar con dos electrones. Por ejemplo el caso  $N = 8$  implica  $M = 671$  funciones para el caso del dianión dipolar y  $M = 25$  funciones para el anión cuadrupolar estudiado en la sección 6.1.1.

### 6.2.1. Estabilidad del Estado Fundamental del Dianión Dipolar

En la figura 6.5 podemos observar los cálculos realizados utilizando la técnica FSS explicada en la sección 3.2 mediante la ecuación (3.31).

Estos cálculos fueron realizados manteniendo  $\lambda_2$  ( $\lambda_2 = 1,0$ ) fijo y usando un máximo de 1036 funciones de la base, es decir que  $N \leq 9$ . Como claramente se explicó en la sección 3.2 las curvas  $\Gamma_\alpha^{(N)}$  se cortan para distintos valores de  $N$  permitiéndonos calcular el parámetro crítico  $\lambda_1^{c(FSS)} =$

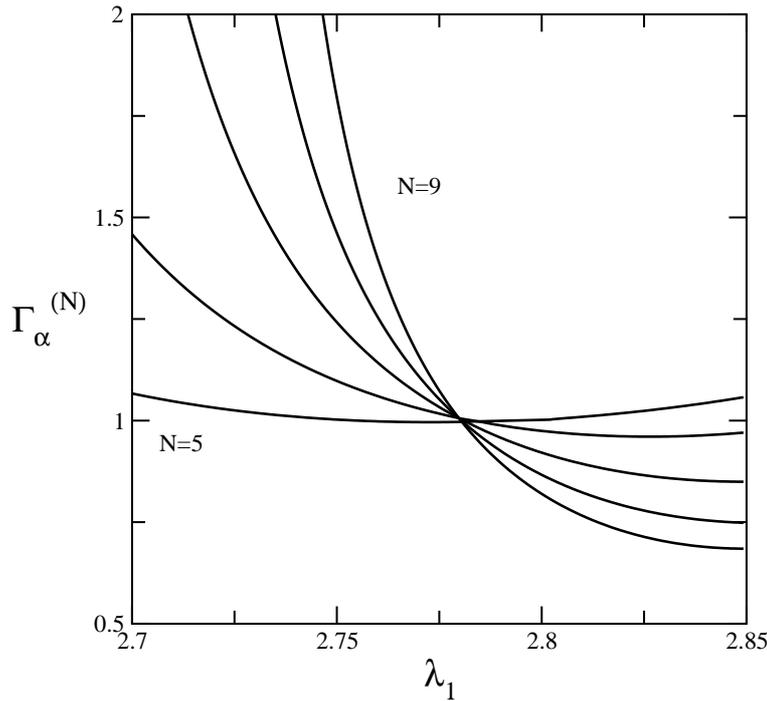


Figura 6.5: Cálculo de parámetro y exponente crítico utilizando FSS.  $\lambda_2 = 1,0$ ,  $\lambda_1^{c(FSS)} = 2,7794 \pm 0,0001$  y  $\alpha = 1,0044 \pm 0,0002$

$2,7794 \pm 0,0001$  y el exponente crítico de la energía del estado fundamental  $\alpha = 1,0044 \pm 0,0002$ . Es posible también calcular el valor del parámetro crítico del sistema utilizando sólo el método variacional (ver sección 3.1); en este caso obtenemos  $\lambda_1^{c(Var)} = 2,7801 \pm 0,0001$ . Realizando este procedimiento para distintos valores del parámetro  $\lambda_2$  podemos obtener la línea crítica o línea de ionización del dianión dipolar  $\lambda_1^c(\lambda_2)$ .

En la figura 6.6 podemos observar el diagrama de estabilidad del estado fundamental completo para este sistema. Además de los cálculos realizados hemos hecho uso de los resultados conocidos para el anión dipolar [75, 80, 81, 82, 83]. Está claro en la figura 6.6 que en este diagrama de estabilidad existen tres zonas diferentes. Veamos en qué consisten dichas zonas empezando desde la izquierda. La primera es la región donde el sistema es incapaz de ligar un solo electrón. En el medio, encontramos la zona donde el sistema es estable con un electrón, es decir la zona donde vive el anión dipolar. Estas dos regiones están divididas entre sí por una línea de ionización simple. Sobre esta línea no existe función de onda de módulo cuadrado integrable. Por último encontramos la región donde el sistema es capaz de ligar dos electrones, la zona donde el dianión dipolar es estable. Esta zona está separada de la región del anión dipolar por otra línea de ionización simple. Nuestros cálculos son capaces de mostrar que para  $\lambda_2 > \lambda_2^* \geq 0$  el exponente crítico de la energía del estado fundamental del dianión dipolar es  $\alpha = 1$  y por lo tanto existe función de onda de dos electrones de módulo cuadrado integrable [79] en el umbral (sobre la línea de ionización). Además es muy fácil ver que para  $\lambda_2 = 0$  (electrones no interactuantes) tenemos que  $\lambda_1^c = \mu_c$ ,  $\alpha = \infty$  y por lo tanto estamos en presencia de una doble ionización. Todos los cálculos para el sistema de

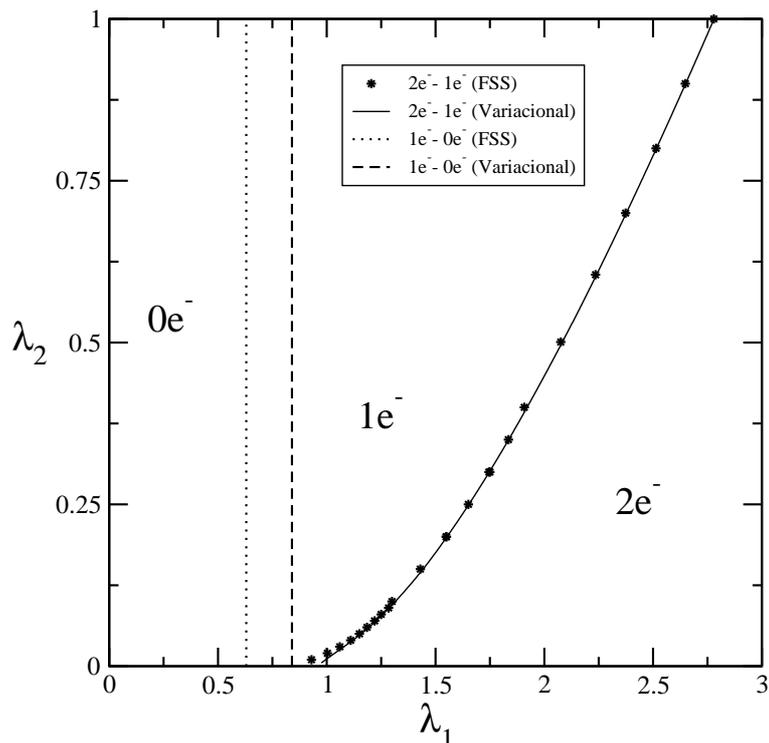


Figura 6.6: Diagrama de estabilidad del estado fundamental del dianión dipolar.

dos electrones en la figura 6.6 fueron realizados con 671 funciones, es decir  $N \leq 8$  y con varios parámetros variacionales  $\beta$ .

En la figura 6.7 podemos observar una ampliación de la región del diagrama de estabilidad para valores de  $\lambda_2 \rightarrow 0$ . Ya dijimos que  $\lambda_1(0) = 0,655$  y en este gráfico podemos observar que la línea roja está más cerca de respetar este límite. En la zona  $\lambda_2 \rightarrow 0$  los cálculos se hacen más complicados numéricamente porque nos acercamos al umbral del anión dipolar ( $\alpha = \infty$ ) donde las funciones de onda no son de módulo cuadrado integrable y hay una delocalización de los electrones muy fuerte. Esto confirma que los resultados obtenidos con el método FSS son mucho más precisos que los obtenidos con métodos variacionales para el cálculo de propiedades críticas [33]. A pesar de que numéricamente no lo podemos verificar en forma precisa, todos los resultados sugieren que el único punto para el cual existe doble ionización es  $\lambda_2 = 0$  y que  $\alpha = 1$  para todo  $\lambda_2 > 0$ . Por lo tanto existe función de onda de módulo cuadrado integrable para el dianión dipolar para cualquier valor de  $\lambda_2 > 0$ .

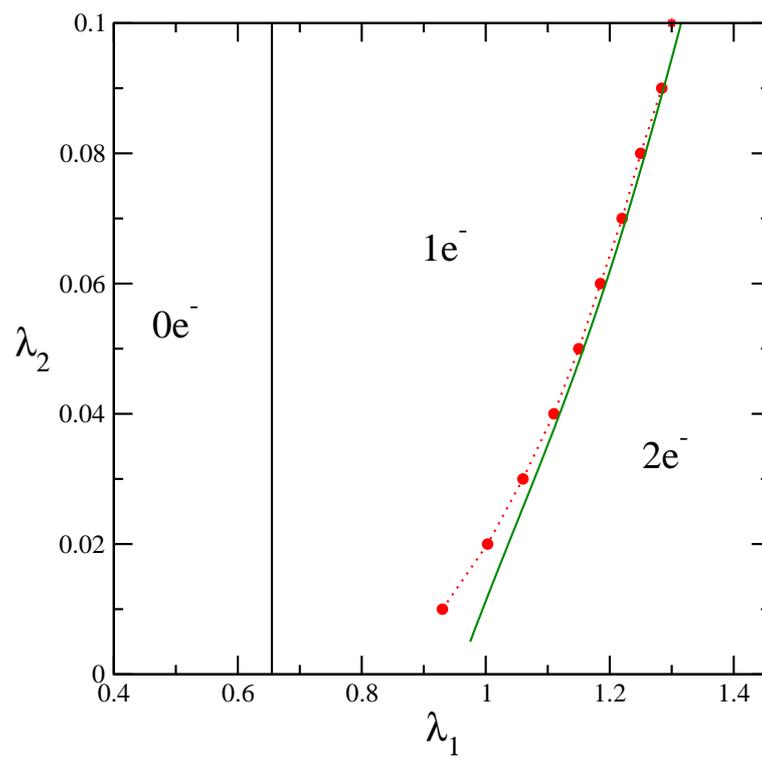


Figura 6.7: Ampliación de la zona  $\lambda_2 \rightarrow 0$  del diagrama de estabilidad del estado fundamental del dianión dipolar. Cálculos por FSS (Rojo) y cálculos variacionales (Verde)

# Capítulo 7

## Moléculas Exóticas

En este capítulo de la tesis hacemos un estudio de la estabilidad de moléculas exóticas, más específicamente, moléculas formadas por átomos y antiátomos. El estudio de las propiedades de la antimateria y su interacción con la materia han sido temas muy importantes de investigación durante muchos años [85, 86]. Los recientes experimentos exitosos en la producción de antihidrógeno y su potencial aplicación para el estudio del principio de invarianza de Carga-Paridad-Tiempo (CPT) han resucitado el interés en el estudio de la interacción entre átomos y antiátomos [28, 27].

Además de la posible ionización del sistema que ya de por sí justifica este capítulo, estos sistemas generan un nuevo concepto a la hora de estudiar estabilidad. Al estar formado por partículas y antipartículas es posible estudiar la estabilidad del sistema respecto a la aniquilación de las partículas y antipartículas. El caso de las cuasimoléculas formadas por hidrógeno y antihidrógeno ha sido estudiado por diversos autores en los últimos años [30, 31, 87, 88, 89]. Los trabajos más recientes realizan un estudio de las condiciones de estabilidad de estos sistemas estableciendo que la distancia mínima que debe haber entre el protón y el antiprotón para que existan estados ligados es de  $R_c \simeq 0,744 \text{ ua}$ . Además calculan la probabilidad de aniquilación del par electrón-positrón de este sistema para distintos valores de la distancia internuclear  $R$ . Algunos de estos autores realizan el estudio del estado fundamental y los estados excitados [88] de este sistema. Ninguno de los trabajos existentes plantea la posibilidad de estudiar este tipo de sistemas para distintos valores de la carga nuclear, por ejemplo ver qué ocurre en el caso de una molécula formada por  $He^+$  y  $\bar{H}e^-$ . Además de esto consideramos que aún quedan muchas preguntas sin responder acerca de la estabilidad de estos sistemas, incluso para el caso del  $H - \bar{H}$ . En este capítulo realizamos un estudio detallado de la estabilidad de moléculas exóticas diatómicas en general, teniendo en cuenta también el caso  $H - \bar{H}$  en particular [90] (ver punto 5 del apéndice D).

### 7.1. Estabilidad del Sistema Átomo-Antiátomo

La molécula formada por el sistema átomo-antiátomo está constituida por cuatro partículas, dos hadrones (protón, con carga  $Z$  y antiprotón, con carga  $-Z$ ) y dos leptones (electrón y positrón). El Hamiltoniano leptónico para la molécula formada por un átomo de carga nuclear  $Z > 0$  con un electrón y un antiátomo de carga nuclear  $-Z$  con un positrón, en la aproximación de Born-Oppenheimer, se puede interpretar como el Hamiltoniano de un par electrón-positrón en presencia de un dipolo finito de cargas  $Z$  y  $-Z$  separadas por una distancia  $R$ . Observemos que si

no tenemos en cuenta la interacción entre los leptones el sistema que estamos estudiando es igual que el dipolo de dos electrones no interactuantes. Si bien, en el caso del positrón el dipolo apunta en dirección contraria a la del electrón, se puede mostrar que los resultados son equivalentes. El Hamiltoniano de la molécula en unidades atómicas es

$$\mathcal{H} = h(Z, R; \vec{r}_{e^-}) + h(-Z, R; \vec{r}_{e^+}) - \frac{1}{r_{12}}, \quad (7.1)$$

donde  $\vec{r}_{e^-}$  y  $\vec{r}_{e^+}$  representan las coordenadas del electrón y el positrón respectivamente,  $r_{12}$  es la distancia interleptónica y  $h(Z, R; \vec{r})$  es el Hamiltoniano del dipolo de un electrón (6.22)

$$h(Z, R; \vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - Z \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} - \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \right), \quad (7.2)$$

donde los centros de cargas nucleares  $Z$  y  $-Z$  ( $Z > 0$ ) correspondientes al átomo y al antiátomo están ubicados sobre el eje  $z$  en  $R/2$  y  $-R/2$  respectivamente.

En el límite  $R \gg 1$  el estado fundamental del sistema es el de un átomo hidrogenoide mas el de un antihidrogenoide y esta energía es equivalente a la de dos átomos hidrogenoides. Entonces la energía del estado fundamental del sistema en el límite de átomo separado es  $-Z^2$  u.a. En el límite de átomo unido  $R \rightarrow 0$  la carga nuclear  $Z$  y la antinuclear  $-Z$  se cancelan entre si. En este caso el estado fundamental es el de un par electrón-positrón libre cuya energía es  $-1/4$  u.a. La energía de atracción de los hadrones  $-Z^2/R$  no será tomada en cuenta por las mismas razones que en el capítulo 6.

Debemos identificar, como hicimos para las demás moléculas estudiadas en esta tesis, cuál es el umbral del sistema. Usando la función de onda del anión dipolar (dipolo finito con un electrón) como función de prueba para el Hamiltoniano (7.1) podemos demostrar que el anión dipolar nunca es el umbral del sistema

$$E_0(Z, R) \leq \langle \phi_o(\vec{r}_1)\phi_o(\vec{r}_2) | \mathcal{H} | \phi_o(\vec{r}_1)\phi_o(\vec{r}_2) \rangle = 2E_{DE}(Z, R) - \gamma < E_{DE}(Z, R), \quad (7.3)$$

donde  $\gamma > 0$  y  $E_{DE}(Z, R)$  es la energía del estado fundamental del anión dipolar. El umbral del sistema es el par electrón-positrón libre, y por lo tanto la energía del umbral es  $\mathcal{E}_u = -1/4$  u.a. Este argumento nos permite obtener una cota superior para la línea de estabilidad o línea crítica. El sistema átomo-antiátomo es estable si

$$E_{DE}(Z, R) < \mathcal{E}_u = -\frac{1}{4}, \quad (7.4)$$

Es fácil probar que por la simetría elemental de la materia-antimateria  $E_{DE}(Z, R) = E_{DP}(Z, R)$ , donde  $E_{DP}(Z, R)$  es la energía del estado fundamental del dipolo con un positrón. Para la realización de los cálculos numéricos expandimos la función de onda del estado fundamental

$$\Psi(\vec{r}_{e^-}, \vec{r}_{e^+}) = \sum_{\{n\}} a_n(Z, R) \Phi_n(\vec{r}_{e^-}, \vec{r}_{e^+}), \quad (7.5)$$

donde [91]

$$\Phi_n = C_n e^{-\beta(\xi_1 + \xi_2)} \left( \xi_1^{p_n} \eta_1^{q_n} \xi_2^{r_n} \eta_2^{s_n} + (-1)^{q_n + s_n} \xi_1^{r_n} \eta_1^{s_n} \xi_2^{p_n} \eta_2^{q_n} \right) r_{12}^{m_n}, \quad (7.6)$$

donde debemos notar que a diferencia de los otros capítulos la función no es simétrica. Cuando estudiamos dos electrones estábamos en presencia de partículas idénticas y en este caso un electrón

y un positrón son partículas distinguibles. Mediante el método variacional de Ritz (ver sección 3.1) evaluamos una cota superior de la energía del estado fundamental del Hamiltoniano (7.1)  $E_0^{(N)}(Z, R)$  y los correspondientes coeficientes  $a_n^{(N)}$  necesarios para evaluar la función de onda del estado fundamental (7.5). La línea crítica o línea de ionización del sistema  $Z_c(R)$  se obtiene igualando la energía del estado fundamental obtenida de los cálculos variacionales a la energía del umbral ( $\mathcal{E}_u = -1/4$ ).

$$\left[ E_0^{(N)}(Z, R) - \mathcal{E}_u \right] \Big|_{Z=Z_c^{(N)}} = 0. \quad (7.7)$$

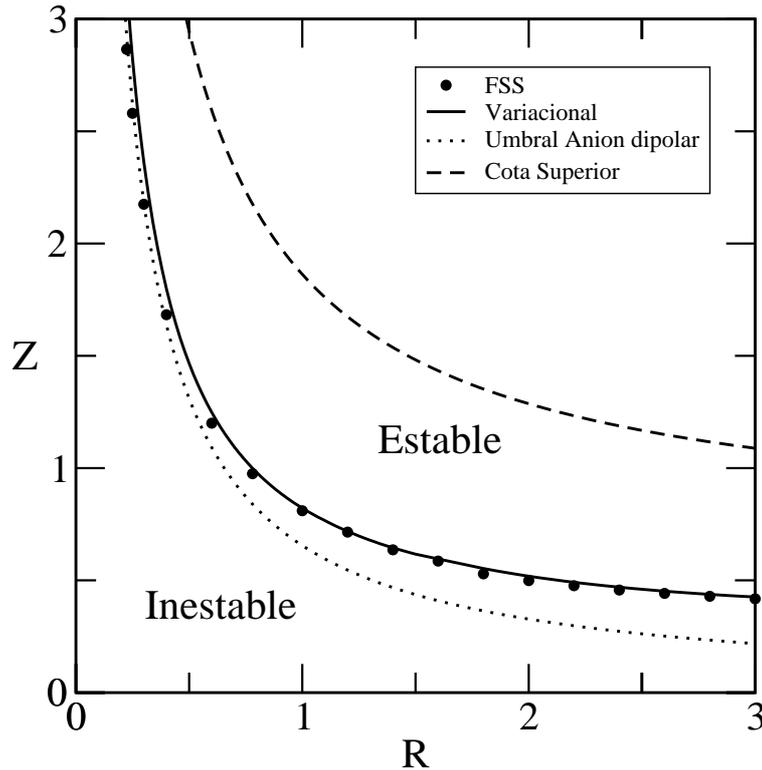


Figura 7.1: Diagrama de estabilidad del estado fundamental para la molécula exótica  $Z - \bar{Z}$ .

En la figura 7.1 podemos observar el diagrama de estabilidad del estado fundamental para el sistema Átomo-Antiátomo calculado con el método variacional (línea sólida) y por el método FSS (puntos). Es notable y satisfactorio el acuerdo que hay entre los dos métodos de cálculo. Podemos ver también en este diagrama la curva correspondiente al umbral del dipolo ( $E_{DE(P)}(Z, R) = 0$ ) de un electrón (positrón) y la cota superior obtenida anteriormente de la ecuación  $E_{DE}(Z, R) = -1/4$ . Es muy interesante observar que la curva  $E_{DE(P)}(Z, R) = 0$  (que es cota inferior) se acerca significativamente a la curva variacional para valores  $Z \sim 3$ , lo que muestra que nuestros cálculos son muy precisos para valores grandes de la carga  $Z$ .

La distancia crítica para la molécula de hidrógeno-antihidrógeno  $R_c(Z = 1)$  puede ser calculada utilizando nuestro método al igual que en la figura (7.1) obteniendo  $R_c^{Var} = 0,7745$  con cálculos

variacionales,  $R_c^{FSS} = 0,7599$  utilizando el método FSS. Estos resultados están en gran acuerdo con resultados previos obtenidos por otros autores [89, 87].

## 7.2. Probabilidad de Aniquilación y Exponente Crítico

Este trabajo se realizó íntegramente en la aproximación de núcleos de masa infinita y por lo tanto no existe la posibilidad de que los hadrones se aniquilen entre sí. La densidad de probabilidad condicional  $P_a(R)$  de que un electrón y un positrón se aniquilen dado que los hadrones se mantienen a una distancia  $R$  viene dada por [92]

$$P_a(Z; R) = \langle \delta(\vec{r}_{e^-} - \vec{r}_{e^+}) \rangle = \int d^3x_{e^-} \int d^3x_{e^+} |\Psi_0(Z, R; \vec{r}_{e^-}, \vec{r}_{e^+})|^2 \delta(\vec{r}_{e^-} - \vec{r}_{e^+}). \quad (7.8)$$

Es evidente que para el caso del par electrón-positrón libre esta probabilidad no puede depender de los parámetros hadrónicos del sistema ( $Z$  y  $R$ ). Podemos calcular la densidad de probabilidad condicional para el par electrón-positrón libre, obteniendo

$$P_a(Z; R < R_c(Z)) = |\psi_0(0)|^2 = 1/(8\pi), \quad (7.9)$$

donde  $\psi_0(\vec{r})$  corresponde a la función de onda del estado fundamental de un átomo hidrogenoide con masa reducida  $\mu = 1/2$ .

### 7.2.1. Resultados Asintóticos para $R$ Grande

Para  $R \rightarrow \infty$ , la interacción átomo-antiátomo puede ser despreciada y la energía del estado fundamental del sistema es, como vimos anteriormente,  $E_0(Z, R = \infty) = -Z^2$ . Por lo tanto es evidente que el sistema se vuelve metaestable para  $Z^* = 1/2$ , donde la energía se vuelve degenerada con la del par electrón-positrón libre. La región metaestable  $Z < Z^* = 1/2$  puede corresponder a estados resonantes de vida media finita cuando el sistema se resuelve sin la aproximación de Born-Oppenheimer.

Para valores grandes de  $R$  el estado fundamental de nuestro sistema se puede aproximar por el producto de funciones de onda hidrogenoides centradas en los hadrones.

$$\Psi_0(Z, R \rightarrow \infty; \vec{r}_{e^-}, \vec{r}_{e^+}) \simeq \psi_0(\vec{r}_{e^-} - \vec{R}/2) \psi_0(\vec{r}_{e^+} + \vec{R}/2). \quad (7.10)$$

y en esta aproximación es posible calcular en forma analítica la densidad de probabilidad condicional  $P_a(Z; R)$

$$P_a(Z; R) \sim e^{-2ZR} \left( \frac{Z^2 R^2}{6} + O(R) \right) \quad R \rightarrow \infty ; \quad Z \geq Z_c(R). \quad (7.11)$$

Las ecuaciones (7.9) y (7.11) muestran que la función  $P_a(Z; R)$  es discontinua en  $Z = Z_c(R)$  para valores de  $R \gg 1$ . El exponente crítico de la energía  $\alpha$  también puede calcularse en forma analítica para valores de  $R$  grandes. Usemos la función de onda (7.10) para calcular la energía del estado fundamental a segundo orden. El Hamiltoniano de nuestro sistema se puede escribir como la suma de tres términos. El primero correspondiente a un átomo hidrogenoide, el segundo a un antiátomo hidrogenoide y por último un término perturbativo  $V$  correspondiente a la interacción entre la materia y la antimateria.

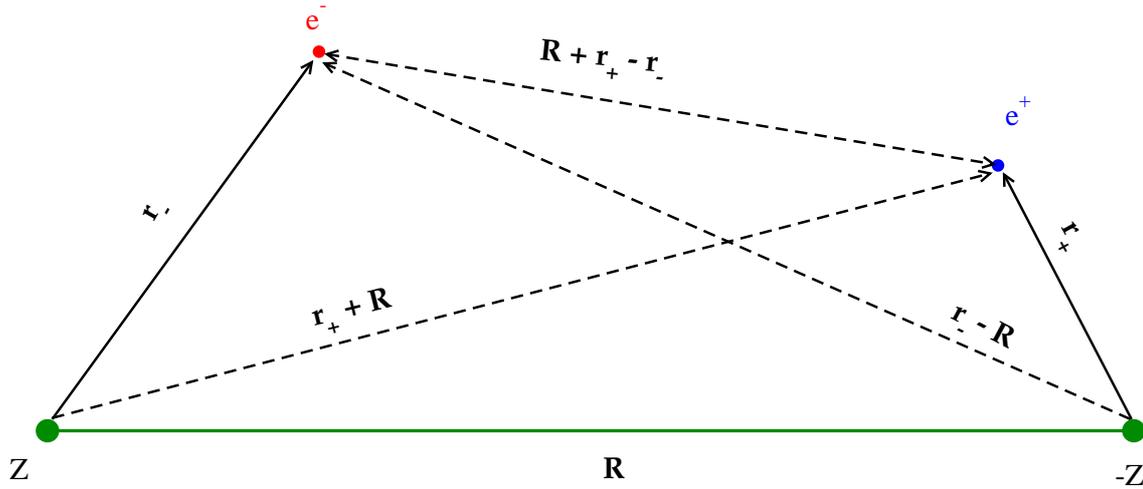


Figura 7.2: Esquema de la molécula  $Z - \bar{Z}$ . Se pueden observar las coordenadas adecuadas para trabajar en el límite  $R \rightarrow \infty$

$$H = h_0(p, e^-) + h_0(\bar{p}, e^+) + V, \quad (7.12)$$

donde

$$V = \frac{Z}{|\vec{R} - \vec{r}_+|} + \frac{Z}{|\vec{R} + \vec{r}_-|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_- - \vec{r}_+|}, \quad (7.13)$$

donde  $\vec{R}$  es el vector que une el núcleo con el antinúcleo,  $\vec{r}_-$  es la posición del electrón con respecto al núcleo y  $\vec{r}_+$  la posición del positrón respecto al antinúcleo. En la figura 7.2 se puede ver un esquema que ayuda a entender el sistema de coordenadas utilizado.

Realizando una expansión de Taylor en las variables  $\vec{r}_-/R$  y  $\vec{r}_+/R$  obtenemos

$$V = \frac{1}{R} \left[ 2Z - 1 + \frac{1-Z}{R} (z_- - z_+) \right] + O(1/R^3). \quad (7.14)$$

El primer término corresponde a la interacción monopolo-monopolo y es el responsable de la contribución a primer orden  $E_0^{(1)} = (2Z - 1)/R$ . En todos los otros términos de la expansión completa de  $V$  no hay contribuciones al primer orden. En segundo orden en perturbaciones, en lugar de tener la interacción dipolo-dipolo correspondiente a Van der Waals [2], tenemos la interacción monopolo-dipolo de orden  $1/R^4$  (que se anula para  $Z = 1$ ). Veamos la expansión a segundo orden de este término. Usando a la notación estándar  $(n, l, m)$  del átomo de hidrógeno tenemos que los términos no nulos son  $(n > 1, l = 1, m = 0)$

$$E_0^{(2)} = \frac{(1-Z)^2}{R^4} \sum_{n \neq 1} \frac{[|\langle 1; n, 1 | z_+ | 1; 1 \rangle|^2 + |\langle n, 1; 1 | z_- | 1; 1 \rangle|^2]}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}, \quad (7.15)$$

por simetría

$$E_0^{(2)} = \frac{2(1-Z)^2}{R^4} \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n, 1; 1|z_-|1; 1 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} = \frac{2(1-Z)^2}{R^4} \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n, 1|z_+|1 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (7.16)$$

Ahora veamos cada término del denominador y del numerador. Empecemos por el numerador (no ponemos el subíndice a las coordenadas):

$$|\langle n, 1|z|1 \rangle|^2 = \left| \langle n, 1|r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_1^0(\theta, \varphi)|1 \rangle \right|^2 = \frac{4\pi}{3} \left| \int_0^\infty \mathcal{R}_{1,0}(r) \mathcal{R}_{n,1}(r)r^3 dr \right|^2, \quad (7.17)$$

usando la expresión estándar de las autofunciones:

$$|\langle n, 1|z|1 \rangle|^2 = \frac{n^4}{4(n-1)(n+1)Z^2} \left| \int_0^\infty e^{-(n+1)(2Zr/n)/2} L_{n-2}^3(2Zr/n)(2Zr/n)^4 d(2Zr/n) \right|^2, \quad (7.18)$$

finalmente obtenemos

$$|\langle n, 1|z|1 \rangle|^2 = \frac{8(n-1)n^4(n+3)^{2n-4}}{(n+1)^{2n+3}Z^2}, \quad (7.19)$$

mientras que el denominador es

$$E_1^{(0)} - E_n^{(0)} = -Z^2 + Z^2 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2n^2} \right) = -\frac{Z^2}{2} \left( \frac{n^2-1}{n^2} \right). \quad (7.20)$$

Y el resultado final

$$E_0^{(2)} = -\mathcal{C} \frac{(1-Z)^2}{Z^4 R^4}, \quad (7.21)$$

donde  $\mathcal{C}$  es una constante positiva. Para valores de  $R \gg 1$

$$E_0 = -Z^2 - \frac{2(Z-1/2)}{R} - \mathcal{C} \frac{(1-Z)^2}{Z^4 R^4} + O(1/R^5). \quad (7.22)$$

En esta expresión podemos ver que la energía del estado fundamental en  $Z = 1/2$  sigue estando por debajo de la energía del umbral para valores de  $R \gg 1$  finito y por lo tanto la carga crítica es menor que  $1/2$ . Como  $Z_c \rightarrow 1/2$  para  $R \rightarrow \infty$  podemos asumir la siguiente forma

$$Z_c = \frac{1}{2} - \frac{\Delta}{R^\beta} \quad \text{para } R \rightarrow \infty, \quad (7.23)$$

con  $\Delta$  y  $\beta$  constantes positivas. Esta expresión junto con (7.22) nos permite escribir

$$\beta = 4 \quad ; \quad \Delta = 4\mathcal{C}. \quad (7.24)$$

Utilizando la definición estándar del exponente crítico de la energía  $\alpha$  podemos obtener su valor estudiando el comportamiento de  $E_0 - \mathcal{E}_u$  para valores de la carga cercanos pero mayores que  $Z_c$ ,

$$E_0(Z, R) - \mathcal{E}_u \sim \left( -\frac{5}{3} + O(1/R^4) \right) (Z - Z_c) \quad \text{para } R \rightarrow \infty. \quad (7.25)$$

Este comportamiento lineal de la energía cerca del umbral nos permite concluir que  $\alpha = 1$  para valores grandes de  $R$

### 7.2.2. Probabilidad de Aniquilación

Numéricamente hemos sido capaces de calcular los coeficientes de la expansión del estado fundamental, y por lo tanto estamos en condiciones de realizar el cálculo de la probabilidad condicional de aniquilación definida en (7.8). En la Figura 7.3 podemos ver la distribución de probabilidad de aniquilación leptónica en función de la distancia interhadronica  $R$  para distintos valores de  $Z = 1, 2, 3$ .

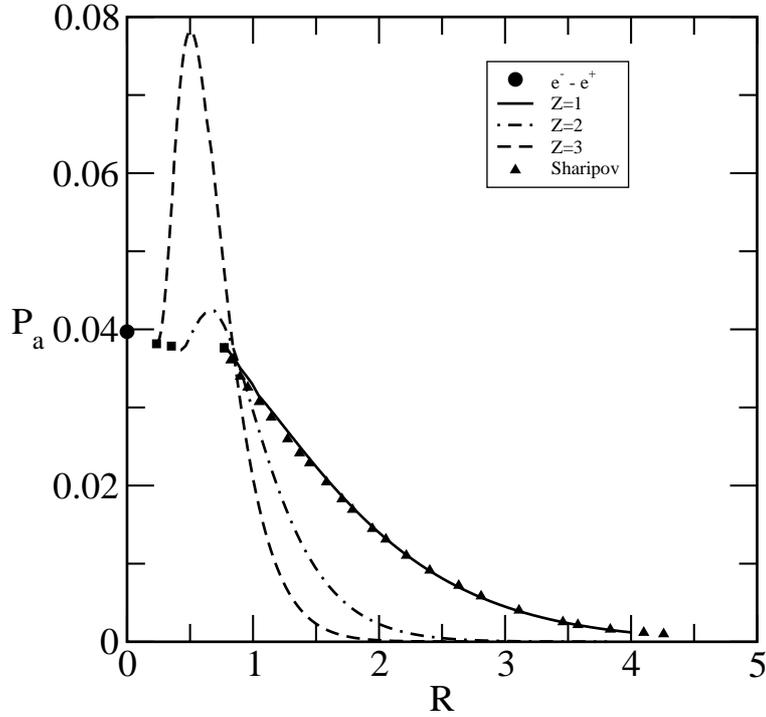


Figura 7.3: Probabilidad de aniquilación leptónica en función de la distancia interhadronica  $R$  para distintos valores de  $Z$ . El punto negro representa el par electrón-positrón.

Para  $Z = 1$  reproducimos resultados anteriores [88]. Para  $Z = 2$  la probabilidad muestra un máximo para valores cercanos del  $R_c$  que está completamente ausente para el caso neutro de la molécula  $H - \bar{H}$  [88]. Finalmente para  $Z = 3$ , molécula  $Li^{++} - \bar{L}i^{--}$ , la probabilidad muestra un máximo mucho más pronunciado en  $R \simeq 2,1R_c$ . Es evidente que para valores de  $Z$  grandes ( $Z \geq 2$ ) existe un fenómeno físico nuevo. Podemos observar en esta figura que en todos los casos, para  $R < R_c$ , la  $P_a$  es igual a la correspondiente al par electrón-positrón libre como era de esperar.

Veamos que sucede con la distancia interleptónica en estos sistemas. En la figura 7.4 se puede observar el valor medio de la distancia electrón positrón  $\langle r_{12} \rangle$  en función de  $R$  para  $Z = 0,8; 1; 2; 3$ . El fenómeno interesante que se observa en las probabilidades de aniquilación también parece estar presente aquí. Para valores grandes de  $Z$  es clara la existencia de un mínimo en la distancia interpartícula  $\langle r_{12} \rangle$ . Este mínimo desaparece para  $Z = 0,8$  y es casi indistinguible en  $Z = 1$ . Para terminar de observar este fenómeno graficamos la curvas de nivel de la densidad leptónica del estado fundamental en el plano  $(x/R, z/R)$  (Los hadrones se encuentran ubicados en el eje  $z$ ) para  $Z = 1$  y  $Z = 3$ . Esto se puede observar en las figuras 7.5 y 7.6.

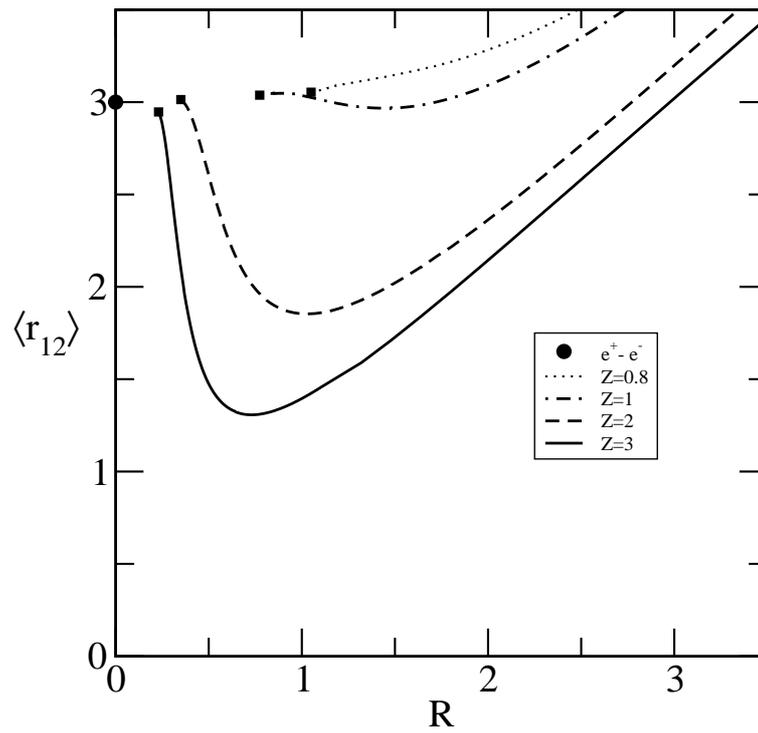


Figura 7.4: Valor de expectación de la distancia interelectrónica para distintos valores de  $Z$  en función de  $R$ . El punto negro representa el par electrón-positrón.

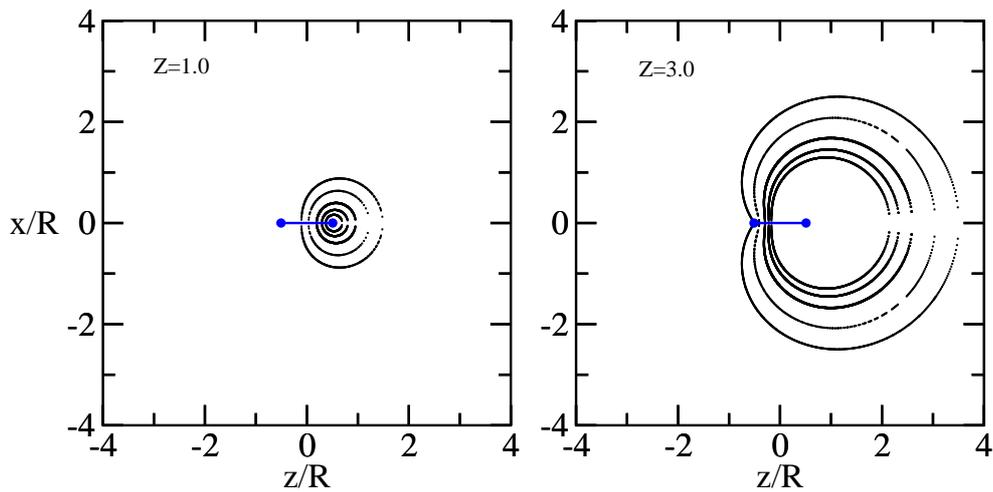


Figura 7.5: Curvas de nivel de la densidad electrónica del estado fundamental para  $Z = 1$  y  $Z = 3$ .

Es interesante observar en estas figuras que para el caso  $Z = 1$  la densidad leptónica es prácticamente idéntica a la correspondiente a un átomo de hidrógeno aislado. Claramente esto no ocurre en el caso  $Z = 3$ . Es notable la desviación de la simetría esférica en el caso de la molécula  $Li^{++} - \bar{L}i^{--}$  para los mismos valores de  $R/R_c$  que en  $H - \bar{H}$ .

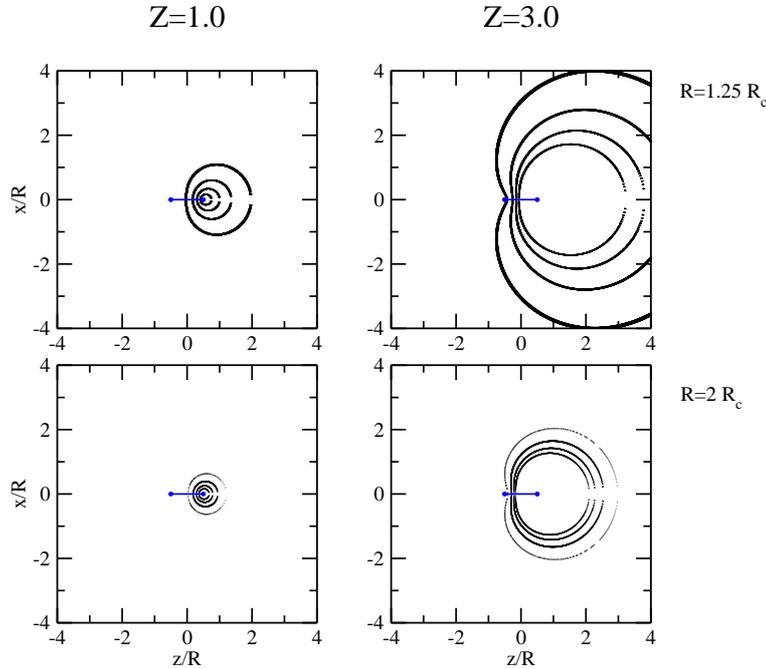


Figura 7.6: Curvas de nivel de la densidad electrónica del estado fundamental para  $Z = 1$  y  $Z = 3$  y distintos valores de  $R$ .

En la figura 7.6 se puede observar que para valores de la distancia internuclear más cercanos a  $R_c$  el fenómeno es mucho más notable. Incluso se puede observar una pequeña desviación de la simetría en el caso del  $H - \bar{H}$  como ya lo había reportado Saenz [87]. Las ultimas cuatro figuras son totalmente consistentes entre si y confirman la existencia de un fenómeno físico desconocido hasta ahora para valores de la carga nuclear grandes. Es claro que el overlap para  $Z = 3$  es el responsable del máximo en la distribución de probabilidad de aniquilación. Tratemos de entender que está sucediendo para valores de  $Z$  grandes. Como vimos en la sección anterior la línea crítica  $Z_c(R)$  (figura 7.1) se aproxima asintóticamente a la curva correspondiente a la línea crítica del anión dipolar para valores de  $Z$  grandes. Además vimos que para  $Z = 2$  y  $Z = 3$  el valor medio de la distancia interleptónica tiene un mínimo para  $R \simeq 1$  y  $R \simeq 0,7$  respectivamente (figura 7.4). Cerca de estos mínimos el overlap entre la densidad electrónica y la positrónica aumenta con el valor de  $Z$  como vemos en la figura 7.5 proporcionándonos el máximo en  $P_a(Z, R)$ . Los leptones no están alrededor de cada núcleo, si no alrededor de los dos hadrones. Los leptones están ligados muy débilmente a los núcleos y la función de onda se aproxima a una función de onda de simetría esférica similar a la del electrón-positrón libre, pero con el centro de masas débilmente ligado al campo dipolar. Cuando los núcleos están alejados, los leptones están cada uno en su núcleo correspondiente. Cuando acercamos los núcleos hay una especie de transición en

el caso de  $Z$  grande. Pasamos de tener un átomo y un antiátomo interactuando a tener un par electrón-positrón débilmente ligado a una molécula dipolar. En el caso de  $Z$  chico, este fenómeno no se alcanza a ver porque ioniza antes de que esta transición ocurra.

## Capítulo 8

# Propiedades Críticas en Sistemas Moleculares Pequeños en el Límite de Dimensión Infinita

A lo largo de esta tesis tuvimos la oportunidad de ver que el estudio de sistemas moleculares es un tema de gran importancia e interés dentro de diversos campos de la física y la química. En el área de resultados numéricos se invierte un gran esfuerzo en el desarrollo de nuevos métodos o en la mejora de otros ya existentes para la resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger. Estos métodos normalmente no son de simple aplicación y como en nuestro caso requieren la disponibilidad de herramientas computacionales. Resulta razonable entonces pensar en encontrar algún método que permita la obtención de resultados en forma simple y rápida. Obviamente no podemos esperar que los resultados obtenidos de esta forma tengan el mismo nivel de precisión y confiabilidad que los que hemos obtenido a lo largo de esta tesis. Teniendo en cuenta esta última observación, resultaría de gran utilidad encontrar un método de estas características y evaluar los resultados obtenidos mediante comparación con métodos ab initio. En esta parte del trabajo realizamos el estudio de las propiedades críticas de algunos de los sistemas moleculares ya estudiados, en el límite de dimensión infinita, LDL (Large Dimension Limit) [93, 94, 95]. El límite de dimensión infinita es una aproximación semiclásica, distinta del método WKB [67]. Si la dimensión se considera una variable más del sistema molecular, es posible observar que a medida que aumenta, los electrones localizan cada vez más [96]. En el límite de dimensión infinita las posiciones de los electrones están fijas de tal forma que minimizan el Hamiltoniano clásico apropiado.

En este límite todos los cálculos que debemos realizar para el estudio de las propiedades electrónicas de sistemas moleculares son mucho más simples que en dimensión 3. Este método, muy estudiado por D. R. Herschbach en la década del 80 [93], ha vuelto a acaparar la atención de muchos físicos y químicos a partir de trabajos muy recientes [95, 97]. La idea de este capítulo es realizar el estudio de las propiedades críticas de sistemas moleculares pequeños en la aproximación LDL y luego comparar con resultados obtenidos en  $D = 3$  [98] (ver punto 6 del apéndice D).

Los sistemas moleculares que estudiamos en esta parte del trabajo, en la aproximación LDL, son los mismos que estudiamos en los capítulos 6 y 7. Ambos sistemas pueden considerarse como dos partículas cargadas interactuando con un dipolo finito. Como hemos visto, el dipolo finito consiste en dos centros Coulombianos de carga  $\pm Z$  ubicados sobre el eje  $z$  en  $R/2$  y  $-R/2$  respectivamente. En el caso de que las partículas sean electrones estamos en presencia del dianión dipolar estudiado

en el capítulo 6. Mientras que si una partícula es un electrón y la otra un positrón, el sistema corresponde a la cuasimolécula  $Z - \bar{Z}$  (formada por un átomo y un antiátomo) que estudiamos en detalle en el capítulo 7. Ambos sistemas poseen simetría cilíndrica y la función de onda del estado fundamental se puede escribir de la siguiente forma

$$\Psi_0(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \Psi_0(\rho_1, z_1, \rho_2, z_2, \cos(\varphi_{12})), \quad (8.1)$$

donde  $\varphi_{12}$  es el ángulo que forman los vectores posición de las partículas. Antes de comenzar a trabajar con el límite de dimensión infinita es conveniente realizar la siguiente transformación

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{J}}} \Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2), \quad (8.2)$$

donde  $\mathcal{J} = (\rho_1 \rho_2)^{D-2} (\sin(\varphi_{12}))^{D-3}$  es el Jacobiano en coordenadas cilíndricas y dimensión  $D$ . El Hamiltoniano efectivo en dimensión  $D$  se puede ver en la referencia [93]. En el apéndice C mostramos en forma resumida la obtención del mismo. Tomando el límite de dimensión infinita obtenemos

$$\mathcal{H}_\infty = \frac{1}{2 \sin^2(\varphi_{12})} \left( \frac{1}{\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_2^2} \right) + V_1(\lambda_1; \rho_1, z_1) + V_2(\lambda_1; \rho_2, z_2) + \lambda_2 W(r_{12}), \quad (8.3)$$

donde el potencial  $V_i$  corresponde al de una partícula en un potencial dipolar y  $W$  representa la interacción entre las partículas, que puede ser atractiva o repulsiva dependiendo del sistema molecular que estemos tratando. Es interesante destacar que todos los operadores diferenciales de la energía cinética desaparecen al tomar el límite  $D \rightarrow \infty$ . Las variables  $\lambda_1 = ZR$  y  $\lambda_2 = R$  son las mismas que utilizamos para el estudio del dianión dipolar en 6.

Se puede ver [94] que el estado fundamental del sistema molecular en el límite de dimensión infinita está determinado por

$$E_0(\lambda_1, \lambda_2) = \min_{\{\rho_1, z_1, \rho_2, z_2, \varphi_{12}\}} \mathcal{H}_\infty(\lambda_1, \lambda_2; \rho_1, z_1, \rho_2, z_2, \varphi_{12}). \quad (8.4)$$

Por lo tanto el problema de calcular el estado fundamental del sistema molecular se reduce a encontrar el mínimo global del Hamiltoniano efectivo  $\mathcal{H}_\infty$  (8.3).

## 8.1. Electrones en un Campo Dipolar

En esta sección reproducimos los principales resultados del capítulo 6 en la aproximación LDL. Dividimos esta parte del trabajo en dos. La primera parte, donde realizamos el estudio del anión dipolar en el límite de dimensión infinita comparando con resultados en  $D = 3$  [75] y la segunda, donde en la misma aproximación, realizamos el estudio de la estabilidad del estado fundamental del dianión dipolar y comparamos con los resultados obtenidos en la sección 6.2 y publicados en [74].

### 8.1.1. Anión Dipolar en LDL

Este es uno de los sistemas, junto con el anión cuadrupolar, más simples que se han presentado en este trabajo. Ya mencionamos en el capítulo 6 que el estudio numérico de las propiedades

críticas de este sistema han sido realizadas por diversos autores [75, 80, 81, 82, 83]. Además es posible encontrar en forma analítica [81] el valor crítico del momento dipolar  $\mu_c = 0,63931 u.a.$  ( $\mu_c^{(FSS)} = 0,655 u.a.$ ). Recordando lo que hicimos en 6.1.2 y 6.2, podemos escribir el Hamiltoniano del anión dipolar en el límite de dimensión infinita de la siguiente manera

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\rho^2} - \lambda_1 \left( \frac{1}{|\vec{r} - \hat{k}/2|} - \frac{1}{|\vec{r} + \hat{k}/2|} \right). \quad (8.5)$$

Es simple ver que la ecuación (8.4) con el Hamiltoniano (8.5) se puede resolver en forma analítica. El problema se reduce a un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas. Una vez que encontramos la energía del estado fundamental podemos calcular el valor del parámetro crítico  $\lambda_1^c$

$$\lambda_1^c = \frac{3\sqrt{3}}{4} = 1,2990381\dots \quad (8.6)$$

Como dijimos anteriormente el valor crítico exacto para el anión dipolar en  $D = 3$  es  $\mu_c^{(3)} = 0,63931\dots$  [81] y el obtenido por Serra y Kais utilizando FSS  $\mu_c^{(3)FSS} = 0,655$  [75]. Es evidente que la aproximación LDL no nos permite obtener una buena estimación del momento dipolar crítico para un electrón en presencia del campo producido por un dipolo finito. Como mencionamos en el capítulo 6 para  $D = 3$  la energía del anión dipolar se aproxima a cero en forma exponencial para  $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1^c$  y la función de onda del electrón se encuentra muy delocalizada cerca del umbral del continuo. Es razonable que una aproximación clásica como LDL, donde el electrón se encuentra localizado, no dé buenos resultados. Además se puede ver que la energía del estado fundamental del anión dipolar en la aproximación LDL alcanza el fondo del continuo en forma cuadrática. En la figura 8.1 comparamos la energía del estado fundamental en esta aproximación con la obtenida mediante cálculos variacionales en [75]. Es interesante ver cómo los resultados para ambas aproximaciones coinciden en zonas alejadas al umbral del continuo. Podemos concluir, sorpresivamente, que el método LDL permite la obtención de resultados cualitativamente correctos y cuantitativamente razonables para sistemas moleculares con un electrón en regiones de los parámetros para los cuales el sistema es estable.

### 8.1.2. Dianión Dipolar en LDL

Estudiar sistemas moleculares con dos electrones es significativamente más complicado desde el punto de vista técnico. Por lo tanto sería de gran utilidad que un método simple como LDL permitiera obtener resultados cualitativamente correctos. Este sistema fue estudiado en  $D = 3$  en 6.2. En el límite de dimensión infinita el Hamiltoniano de dos electrones en presencia del campo eléctrico generado por un dipolo finito se puede escribir de la siguiente manera

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\sin^2\varphi_{12}} \left( \frac{1}{\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_2^2} \right) - \lambda_1 \left( \frac{1}{|\vec{r}_1 - \hat{k}/2|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 + \hat{k}/2|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \hat{k}/2|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 + \hat{k}/2|} \right) + \frac{\lambda_2}{r_{12}}, \quad (8.7)$$

donde  $r_{12} = \sqrt{\rho_1^2 + \rho_2^2 - 2\rho_1\rho_2 \cos\varphi_{12} + (z_1 - z_2)^2}$ . De la misma forma que en  $D = 3$ , podemos obtener el Hamiltoniano para el dianión dipolar en la aproximación de Hartree-Fock (HF) [1, 2] dimensión infinita (LDL-HF). Existen trabajos en la literatura en los cuales se han realizado estudios de sistemas atómicos y moleculares en la aproximación LDL-HF [62, 99]. En este caso la

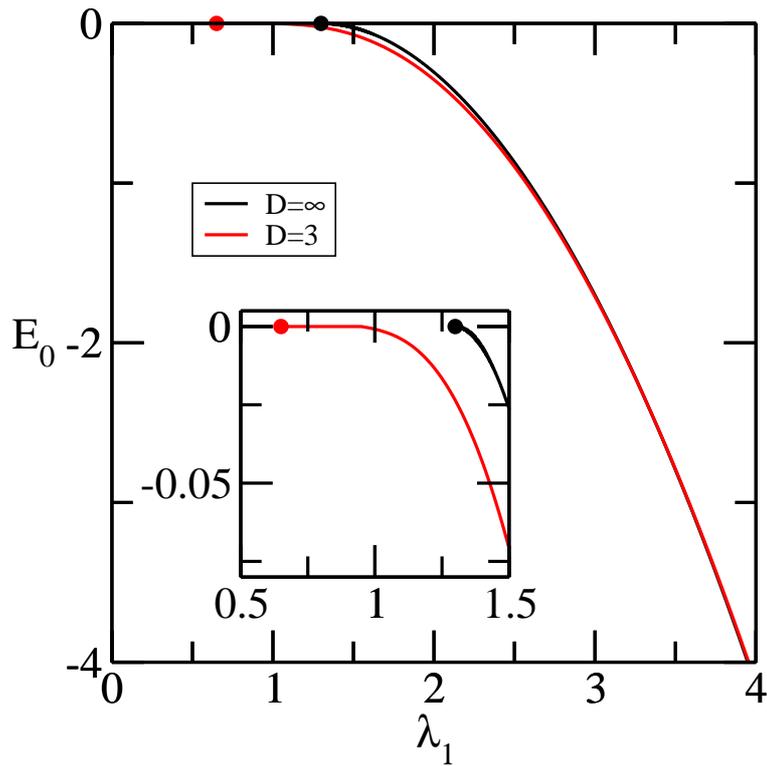


Figura 8.1: Energía del estado fundamental del anión dipolar para  $D = 3$  y  $D = \infty$ . El punto representa el valor exacto del dipolo crítico. En el recuadro se puede observar una ampliación de la región cercana al umbral.

aproximación consiste en encontrar el mínimo de la ecuación (8.4) fijando la variable  $\phi_{12} = \pi/2$ . Recientemente Svidzinsky, Scully y Herschbach [97] propusieron la siguiente transformación

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = (\rho_1 \rho_2)^{D-2} \Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \quad (8.8)$$

Esta función difiere de la utilizada originalmente en (8.2) ya que no tiene dependencia angular explícita en el Jacobiano. Utilizando esta transformación y tomando el límite  $D \rightarrow \infty$  el Hamiltoniano del dianión dipolar se puede escribir de la siguiente manera

$$\mathcal{H}^{SSH} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_2^2} \right) - \lambda_1 \left( \frac{1}{|\vec{r}_1 - \hat{k}/2|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 + \hat{k}/2|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \hat{k}/2|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 + \hat{k}/2|} \right) + \frac{\lambda_2}{r_{12}}. \quad (8.9)$$

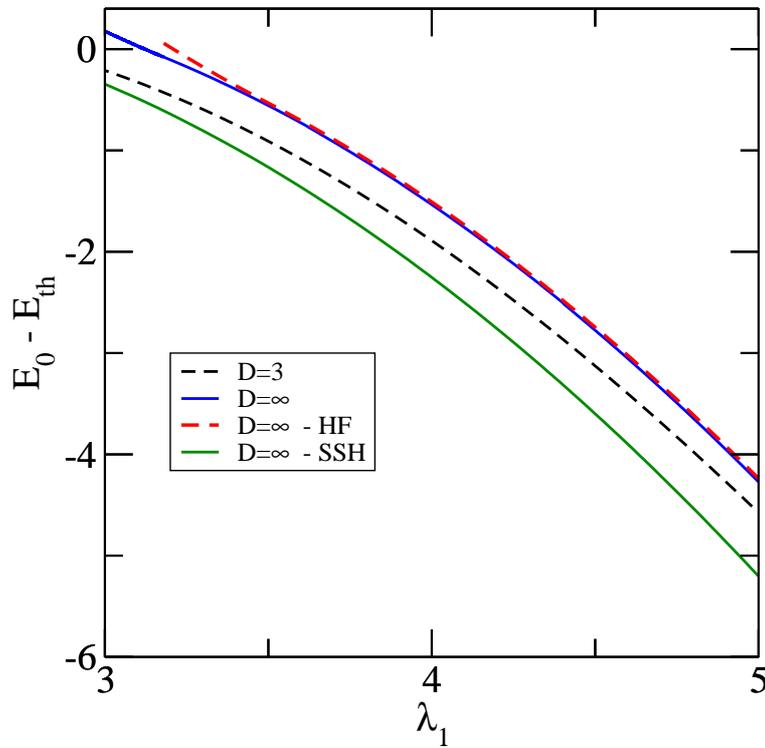


Figura 8.2: Energía del estado fundamental del dianión dipolar para  $D = 3$  y  $D = \infty$  (exacto, SSH y HF) para  $\lambda_2 = 1$

Es interesante observar que la diferencia entre los Hamiltonianos (8.7) y (8.9) es que el factor  $\sin^{-2} \varphi_{12}$  en la energía cinética está ausente en la versión SSH. Esto no es un detalle menor, ya que como consecuencia de esto la energía cinética del sistema molecular vuelve a ser la suma de las energías cinética de cada partícula. Por esta razón Svidzinsky y colaboradores [97] sugieren que la solución de LDL-SSH es la que se debe utilizar para realizar la aproximación en sistemas con dos electrones. Svidzinsky y colaboradores muestran en este trabajo que para el caso de la molécula de hidrógeno la aproximación LDL-SSH da resultados mucho mejores que los obtenidos

con LDL exacto. En la figura 8.2 se puede observar la energía de ionización para el dianión dipolar para  $\lambda_2 = 1$  obtenida por el método variacional en el capítulo 6 y con las aproximaciones LDL, LDL-HF y LDL-SSH.

Finalmente en la figura 8.3 se puede observar el diagrama de estabilidad del estado fundamental para el dianión dipolar obtenido en el capítulo 6 y los resultados usando la aproximación LDL y LDL-SSH.

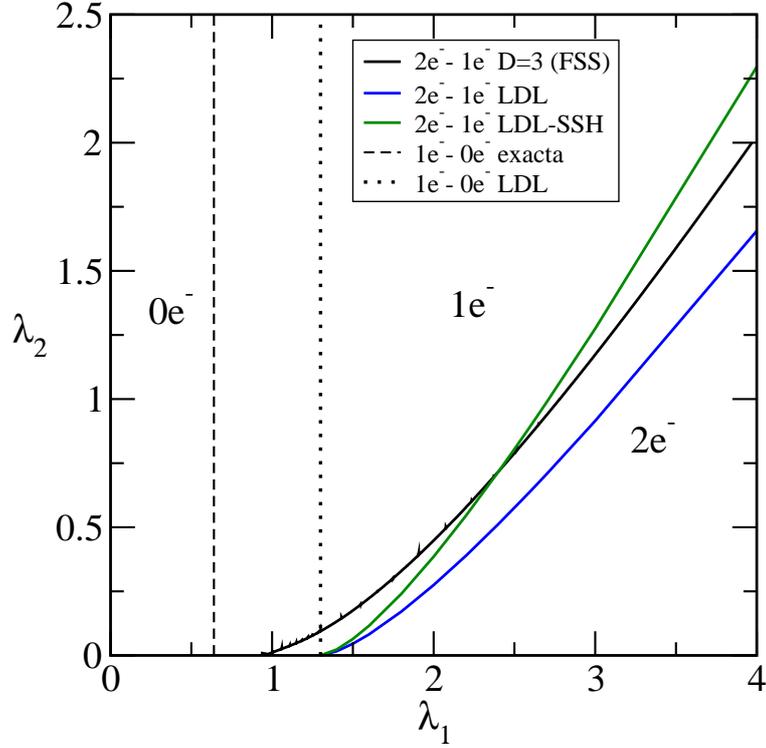


Figura 8.3: Diagrama de estabilidad del dianión dipolar para  $D = 3$  calculado con FSS y  $D = \infty$  (Exacto y SSH). La línea cortada representa la línea de ionización para el anión dipolar en  $D = 3$  y la línea de puntos en  $D = \infty$

## 8.2. Molécula Exótica $Z - \bar{Z}$ en LDL

En esta última sección estudiamos en la aproximación LDL el sistema del capítulo 7. Este sistema es similar al dianión dipolar, pero en lugar de dos electrones, estudiamos un electrón y un positrón en presencia del campo eléctrico dipolar. El Hamiltoniano de esta molécula exótica en el límite de dimensión infinita se escribe de la siguiente manera

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2 \sin^2 \varphi_{12}} \left( \frac{1}{\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_2^2} \right) - \lambda_1 \left( \frac{1}{|\vec{r}_1 - \hat{k}/2|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 + \hat{k}/2|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \hat{k}/2|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 + \hat{k}/2|} \right) - \frac{\lambda_2}{r_{12}}. \quad (8.10)$$

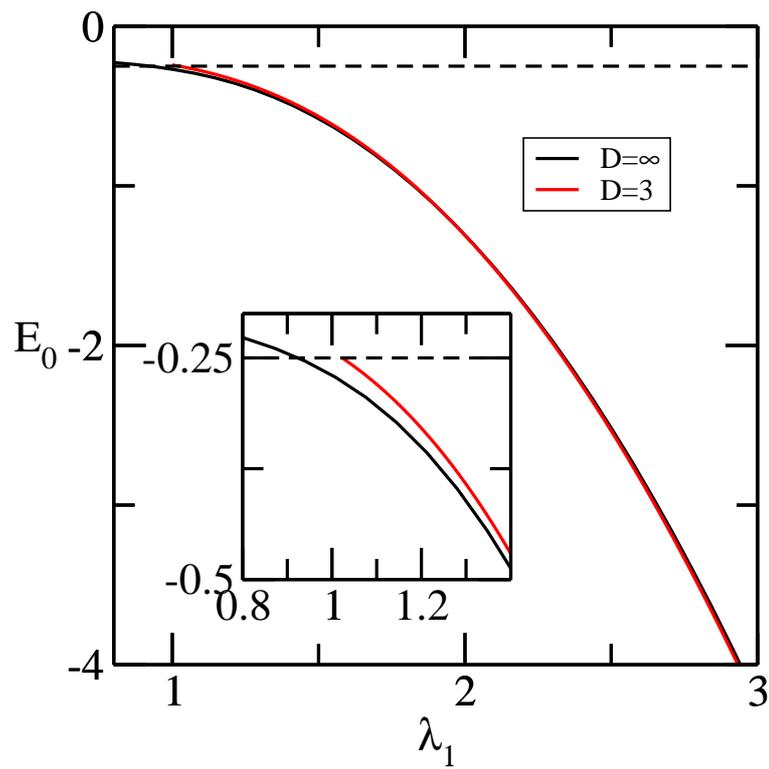


Figura 8.4: Energía del estado fundamental de la molécula  $Z - \bar{Z}$  para  $D = 3$  y  $D = \infty$ . El recuadro muestra la zona cercana al umbral.

En este caso el  $\sin^{-2} \varphi_{12}$  en la energía cinética es esencial para la obtención de una solución estable en el límite de dimensión infinita. La aproximación de Svidzinsky y colaboradores (SSH) es imposible de aplicar en este sistema debido a que la atracción entre los leptones siempre da un mínimo con energía  $-\infty$ . El caso de LDL exacto, como podemos ver en la figura 8.4 para  $\lambda_2 = 1$  reproduce los resultados  $D = 3$  adecuadamente excepto para valores cercanos al umbral del continuo. Finalmente en la figura 8.5 podemos observar el diagrama de estabilidad del estado fundamental para la molécula exótica  $Z - \bar{Z}$  en el límite de dimensión infinita comparado con los resultados obtenidos en 7 y publicados en [90]. Debemos aclarar que tanto en el capítulo de esta tesis como en el trabajo [90] el diagrama de estabilidad fue presentado en variables distintas ( $Z$  y  $R$ ). Nuevamente es notable como esta aproximación, extremadamente simple, permite obtener resultados cualitativamente correctos,

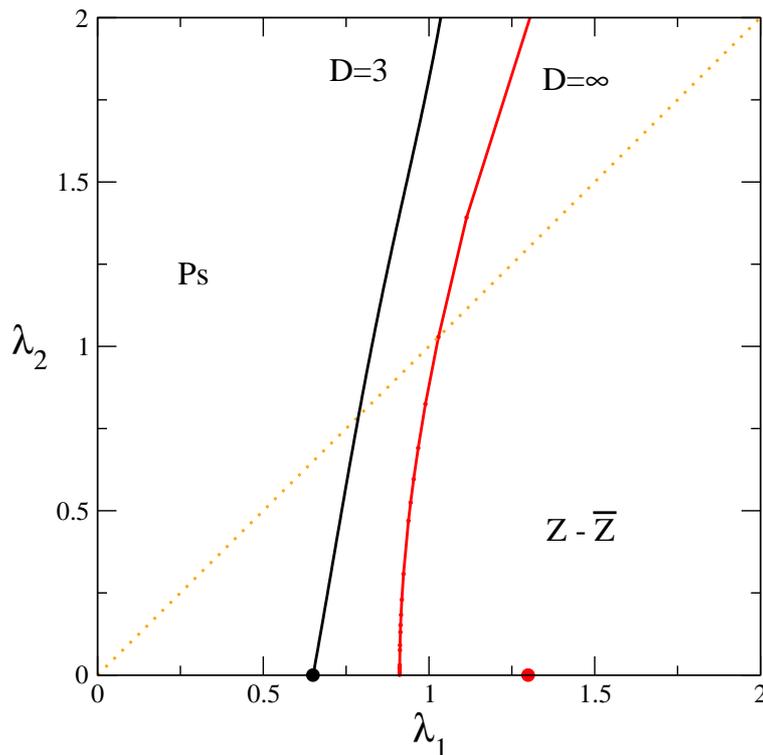


Figura 8.5: Diagrama de estabilidad del estado fundamental de la molécula  $Z - \bar{Z}$  para  $D = 3$  y  $D = \infty$ . Los puntos negro y rojo representan el punto crítico para el anión dipolar en  $D = 3$  y  $D = \infty$  respectivamente. La línea punteada representa el  $H - \bar{H}$  ( $Z = 1$ ).

Estos últimos cálculos en los cuales es imposible aplicar la aproximación LDL-SSH ponen en duda algunas de las conclusiones que los autores exponen en [97] y muestran que la aproximación LDL-exacta permite obtener resultados adecuados en sistemas moleculares pequeños.

# Capítulo 9

## Conclusiones

A lo largo de los capítulos que componen este trabajo hemos abordado el estudio teórico de las propiedades críticas de sistemas moleculares pequeños. Realizamos estudios detallados sobre la estabilidad de sistemas formados por dos núcleos atómicos (estos núcleos pueden modelar clusters o fragmentos moleculares mayores) y dos leptones o partículas cargadas (electrones, positrones o combinaciones de ambos).

Los sistemas moleculares diatómicos con dos electrones han sido estudiados por diversos autores con diversas técnicas experimentales y numéricas. Si bien al momento se conocen muchas propiedades de estos sistemas, es muy poco lo que existe en la literatura sobre las propiedades críticas o la estabilidad del estado fundamental de los mismos (Ionización, Disociación, etc).

Para el estudio de las propiedades críticas de sistemas moleculares pequeños utilizando las técnicas desarrolladas en 3.1 y 3.2 debimos, en primer lugar, estudiar el problema técnico de como realizar los cálculos numéricos. Si bien en el campo de la *Química Cuántica* y la *Física Atómica y Molecular* existen diversos trabajos de cálculos ab initio en este tipo de sistemas, ninguno de los trabajos consultados por nosotros resolvía el problema de realizar cálculos numéricos precisos cerca del umbral del continuo. Por esta razón e inspirados en los trabajos pioneros de Kolos, Roothaan, James y Coolidge [9, 11] desarrollamos un método original que nos permite calcular las integrales necesarias para el cálculo de cualquier propiedad electrónica de estos sistemas en forma totalmente analítica [49] (punto 2 del apéndice D). Este método, junto con el código que permite la evaluación de dichas integrales con gran precisión fue ampliamente probado, dando resultados muy satisfactorios. Este método fue utilizado con éxito en la mayoría de los cálculos realizados en este trabajo.

El primer sistema que se estudió fue el de la Molécula Diatómica con dos electrones. Se estudió en forma detallada la Ionización y la Disociación de las moléculas Hidrogenoides. Se obtuvo un diagrama de estabilidad del estado fundamental completo para estas moléculas donde se pueden identificar zonas donde el sistema es estable, metaestable e inestable [65] (punto 3 del apéndice D). Algunos problemas técnicos debieron ser tratados con mucho cuidado en esta parte del trabajo. El método desarrollado anteriormente no asegura resultados confiables para moléculas diatómicas heteronucleares muy asimétricas. Esto nos obligó a desarrollar un método alternativo para asegurarnos que los resultados obtenidos eran correctos. Se desarrollo un código Montecarlo para el cálculo de propiedades electrónicas que terminó verificando que nuestros resultados son confiables incluso en estas regiones de los parámetros del Hamiltoniano. El diagrama de estabilidad aquí obtenido permite la identificación de distintos sistemas moleculares reales con sus condiciones de estabilidad o inestabilidad, resultado que está en total acuerdo con datos experimentales.

En el capítulo 6 se trabajó con un sistema molecular que fue el principal motivador del trabajo. Se estudió la posibilidad de ligar uno o dos electrones a moléculas cuadrupolares o dipolares. Estas moléculas son representadas, a los fines prácticos, por un cuadrupolo y un dipolo finito. Se encontraron los valores del momento cuadrupolar necesarios para que la molécula sea capaz de ligar un electrón [76] (punto 1 del apéndice D). Se obtuvo el diagrama de estabilidad del estado fundamental para el caso dipolar, donde se puede determinar para que valores del momento dipolar eléctrico el sistema es capaz de ligar dos, uno o cero electrones [74] (punto 4 del apéndice D). Además se obtuvieron conclusiones interesantes sobre la forma en la que ioniza el dianión dipolar. Es imposible tener una doble ionización excepto en el caso de que los electrones sean no interactuantes. Era conocido el resultado de que el anión dipolar (dipolo con un electrón) no tiene función de onda con módulo cuadrado integrable en el umbral del continuo. En este trabajo pudimos concluir que en el caso de electrones interactuantes existe función de onda de modulo cuadrado integrable en el umbral para el dianión dipolar.

Finalmente en el capítulo 7 estudiamos un sistema menos convencional que los anteriores. Realizamos el cálculo de las propiedades críticas para una molécula exótica formada por un átomo y un antiátomo. Se obtuvo el primer diagrama de estabilidad del estado fundamental para este sistema de la misma manera que en los dos capítulos anteriores. Este sistema nos regaló un nuevo concepto en propiedades críticas que no habíamos estudiado nunca hasta aquí. Además de ionizar, este sistema, al estar formado por partículas y antipartículas, puede perder la estabilidad debido a la aniquilación de las mismas. Es aquí donde encontramos tal vez el resultado mas curioso de la tesis. Obtuvimos un máximo en la probabilidad de aniquilación de los leptones (positrón y electrón) en función de la separación entre los Hadrones (núcleo y antinúcleo) para valores de la carga nuclear  $Z \geq 2$ . Este fenómeno no había sido observado nunca y no se encuentra presente en el único sistema para el cual es posible realizar experimentos ( $H - \bar{H}$ ) [90] (punto 5 del apéndice D). Debido a la curiosidad del fenómeno se realizaron pruebas suficientes para asegurar que no fuera ningún efecto proveniente de las aproximaciones numéricas. Una vez confirmado esto, se realizó el estudio de diferentes observables cerca de las regiones de los parámetros donde aparecieron los máximos en la probabilidad de aniquilación. Todos estos cálculos confirmaron la existencia de un fenómeno físico nuevo para estos sistemas. A nuestro entender este fenómeno es el resultado de una transición en el comportamiento del sistema para valores grandes de la carga nuclear. Para estos valores de  $Z$  la ionización ocurre muy cerca de los valores para los cuales ioniza el anión dipolar. Para valores grandes de la distancia interhadrónica el sistema se comporta como un átomo y un antiátomo interactuantes, pero cuando estos se acercan suficiente pasan a comportarse como un par electrón-positrón en presencia de un dipolo finito para finalmente ionizar. El caso de  $Z < 2$  no observamos dicha transición debido a que el sistema ioniza antes de que esto pueda ocurrir.

Cerrando esta tesis, en el último capítulo, realizamos un estudio de sistemas moleculares pequeños en el límite de dimensión infinita. En este límite la obtención de resultados es mucho más rápida y simple que en el caso  $D = 3$ . La cuestión que motivó este capítulo es corroborar si este límite, además de obtener resultados en forma simple, captura la física que describe el sistema. Se realizaron cálculos de las propiedades críticas en el límite de dimensión infinita para los sistemas moleculares estudiados en 6 y 7. La comparación entre los resultados obtenidos en  $D = \infty$  y  $D = 3$  nos permitieron concluir, a diferencia de lo que esperábamos inicialmente, que esta aproximación semiclásica resulta muy útil para obtener resultados cualitativamente correctos, e incluso cuantitativamente correctos en ciertas regiones de los parámetros del Hamiltoniano [98] (punto 6 del apéndice D).

Aún quedan muchos aspectos de la estabilidad de sistemas moleculares pequeños pendientes

---

de ser estudiados. Muchos de estos nos hubiese gustado tratarlos en este trabajo, pero por razones de tiempo, fue imposible. A continuación mencionamos algunos que, a nuestro entender, resultan más atractivos.

- El estudio de átomos artificiales (puntos cuánticos) permite mayor flexibilidad a la hora mover parámetros de los Hamiltonianos. El problema de que la carga nuclear  $Z$  es un número entero no se encuentra presente en estos sistemas, muy estudiados en los últimos años. En este momento estamos estudiando la estabilidad en puntos cuánticos con dos electrones. Además de estudiar el comportamiento del estado fundamental también estamos prestando atención a las resonancias, estados ligados de vida media finita.
- El estudio de la estabilidad de sistemas moleculares pequeños con tres electrones puede resultar particularmente atractivo. Estos sistemas pueden presentar mecanismos de ionización y disociación más complejos que en el caso de dos electrones. Claramente el problema resulta mucho más complicado de estudiar y por lo tanto los detalles técnicos del estudio numérico pueden resultar interesantes en si mismos.
- El estudio de sistemas moleculares en campos magnéticos es un tema que despierta el interés de muchos físicos y químicos en la actualidad. Puede resultar muy interesante estudiar la estabilidad de moléculas pequeñas en función de parámetros externos como el campo magnético. Además de las transiciones que analizamos en esta tesis, como la ionización y la disociación, en estos casos podemos observar transiciones muy diferentes como la transición singlete-triplete.

# Apéndice A

## Integrales Auxiliares

Para obtener las expresiones analíticas de las integrales de dos electrones en presencia de dos centros Coulombianos se requiere la resolución de muchas integrales de distintas funciones especiales y combinaciones de estas. Son estas integrales las que denominamos integrales auxiliares, y ahora veremos como se pueden resolver.

La mas simple de las integrales auxiliares es la integral Angular y fue resuelta, entre otros, por McEachran y Cohen [56]

$$B_{m,q} = \int_{-1}^1 P_m(\eta)\eta^q d\eta, \quad (\text{A.1})$$

Además, es una integral extremadamente simple de resolver y no será necesario dar detalles de la resolución de la misma en este trabajo.

Las otras dos, un poco más complicadas, son las integrales Radiales. Una de ellas también se encuentra resuelta en forma detallada en el trabajo de McEachran [56].

$$W_{mnlk}^\xi(\alpha, \beta) = \int d\xi_1 d\xi_2 P_m(\xi_<) Q_n(\xi_>) \xi_1^l \xi_2^k e^{-\alpha\xi_1} e^{-\beta\xi_2} \quad (\text{A.2})$$

Por último resta una sola integral que no se encuentra resuelta en el trabajo citado y no encontramos en la literatura ningún trabajo en el que se resuelva. Veremos en este apéndice que realizando algunas modificaciones en el argumento utilizado en [56] para resolver (A.2) podemos encontrar la solución de esta tercera integral

$$Z_{mnlk}^\xi(\alpha, \beta) = \int d\xi_1 d\xi_2 P_m(\xi_<) P_n(\xi_>) \xi_1^l \xi_2^k e^{-\alpha\xi_1} e^{-\beta\xi_2} \quad (\text{A.3})$$

Veamos los principales pasos que se deben seguir para resolver las integrales (A.2) y (A.3). Definamos las siguientes integrales auxiliares

$$S_{mn}^{kl(Q)}(\alpha, \beta) = \int_1^\infty d\xi_1 Q_m(\xi_1) \xi_1^k e^{-\alpha\xi_1} \int_1^{\xi_1} d\xi_2 P_n(\xi_2) \xi_2^l e^{-\beta\xi_2} \quad (\text{A.4})$$

y

$$S_{mn}^{kl(P)}(\alpha, \beta) = \int_1^\infty d\xi_1 P_m(\xi_1) \xi_1^k e^{-\alpha\xi_1} \int_1^{\xi_1} d\xi_2 P_n(\xi_2) \xi_2^l e^{-\beta\xi_2} \quad (\text{A.5})$$

Entonces podemos escribir las integrales A.2 y A.3 haciendo uso de A.4 y A.5 de la siguiente manera.

$$W_{mnlk}^{\xi}(\alpha, \beta) = S_{mn}^{kl(Q)}(\alpha, \beta) + S_{mn}^{lk(Q)}(\beta, \alpha) \quad (\text{A.6})$$

y

$$Z_{mnlk}^{\xi}(\alpha, \beta) = S_{mn}^{kl(P)}(\alpha, \beta) + S_{mn}^{lk(P)}(\beta, \alpha) \quad (\text{A.7})$$

## A.1. Ecuaciones de Recurrencia para $S_{mn}^{kl}(\alpha, \beta)$

Escribamos las integrales (A.4) y (A.5) de la siguiente forma.

$$S_{mn}^{kl}(\alpha, \beta) = \int_1^{\infty} d\xi_1 f_m(\xi_1) \xi_1^k e^{-\alpha \xi_1} \int_1^{\xi_1} d\xi_2 P_n(\xi_2) \xi_2^l e^{-\beta \xi_2} \quad (\text{A.8})$$

donde  $f_m(\xi)$  puede ser  $Q_m(\xi)$  para el caso (A.4) o  $P_m(\xi)$  para (A.5). Sea

$$G_m^k(\alpha) = f_m(\xi_1) \xi_1^k e^{-\alpha \xi_1} \quad (\text{A.9})$$

entonces

$$S_{mn}^{kl}(\alpha, \beta) = \int_1^{\infty} d\xi_1 G_m^k(\alpha) \int_1^{\xi_1} d\xi_2 P_n(\xi_2) \xi_2^l e^{-\beta \xi_2} \quad (\text{A.10})$$

Por lo tanto el problema de las integrales radiales se resuelve si somos capaces de encontrar una solución para esta última integral. Estudiemos la ecuación A.10 para distintos valores de  $n$

### ▪ $n = 0$

Para  $n = 0$  la ecuación A.10 toma la forma

$$S_{m0}^{kl}(\alpha, \beta) = \int_1^{\infty} d\xi_1 G_m^k(\alpha) \int_1^{\xi_1} d\xi_2 \xi_2^l e^{-\beta \xi_2} \quad (\text{A.11})$$

e integrando por partes obtenemos

$$\int_1^{\xi_1} d\xi_2 \xi_2^l e^{-\beta \xi_2} = -\frac{1}{\beta} \xi_1^l e^{-\beta \xi_1} + \frac{e^{-\beta}}{\beta} + \frac{l}{\beta} \int_1^{\xi_1} d\xi_2 \xi_2^{l-1} e^{-\beta \xi_2} \quad (\text{A.12})$$

Si definimos

$$U_{mn}^q(t) = \int_1^{\infty} d\xi f_m(\xi) P_n(\xi) \xi^q e^{-t\xi} \quad (\text{A.13})$$

Entonces obtenemos la siguiente ecuación de recurrencia para  $n = 0$

$$S_{m0}^{kl}(\alpha, \beta) = \frac{l}{\beta} S_{m0}^{k,l-1}(\alpha, \beta) - \frac{1}{\beta} [U_{m0}^{k+l}(\alpha + \beta) - e^{-\beta} U_{m,0}^k(\alpha)] \quad (\text{A.14})$$

▪  **$n = 1$**

Para  $n = 1$  tenemos la ecuación A.10 toma la forma

$$S_{m1}^{kl}(\alpha, \beta) = \int_1^\infty d\xi_1 G_m^k(\alpha) \int_1^{\xi_1} d\xi_2 \xi_2^{l+1} e^{-\beta\xi_2} \quad (\text{A.15})$$

y por lo tanto la ecuación de recurrencia para  $n = 1$  se obtiene en forma trivial.

$$S_{m1}^{kl}(\alpha, \beta) = S_{m0}^{k,l+1}(\alpha, \beta) \quad (\text{A.16})$$

▪  **$n > 1$**

Para  $n > 1$  la ecuación de recurrencia es algo más complicada. Haciendo uso de las propiedades de las funciones y los polinomios de Legendre  $Q_m(\xi)$  y  $P_m(\xi)$  [51] y realizando trabajo algebraico uno puede obtener la siguiente ecuación

$$\begin{aligned} S_{mn}^{kl}(\alpha, \beta) = & \frac{2n-1}{\beta} S_{m,n-1}^{kl}(\alpha, \beta) + S_{m,n-2}^{kl}(\alpha, \beta) + \\ & \frac{l}{\beta} \left[ S_{mn}^{k,l-1}(\alpha, \beta) - S_{m,n-2}^{k,l-1}(\alpha, \beta) \right] - \frac{1}{\beta} \left[ U_{mn}^{k+l}(\alpha + \beta) - U_{m,n-2}^{k+l}(\alpha + \beta) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Hemos obtenido una ecuación de recurrencia que nos permite obtener en forma analítica las integrales (A.4) y (A.5) en función de las integrales  $U_{mn}^q(t)$ . Falta entonces resolver estas últimas integrales como ecuaciones de recurrencia para cumplir con el objetivo de este apéndice.

## A.2. Ecuaciones de Recurrencia para $U_{mn}^q(t)$

Para finalizar vamos a obtener las relaciones de recurrencia para los  $U_{mn}^q(t)$  definidos en la ecuación (A.13)

$$U_{mn}^q(t) = \int_1^\infty d\xi f_m(\xi) P_n(\xi) \xi^q e^{-t\xi} \quad (\text{A.18})$$

Veamos la siguiente relación de recurrencia para los polinomios de Legendre

$$(m+1)f_{m+1}(z) = (2m+1)zf_m(z) - mf_{m-1}(z) \quad (\text{A.19})$$

Utilizando esta relación en la ecuación (A.18) podemos escribir

$$U_{mn}^q(t) = \frac{m+1}{2m+1} U_{m+1,n}^{q-1}(t) + \frac{m}{2m+1} U_{m-1,n}^{q-1}(t) \quad (\text{A.20})$$

o

$$U_{mn}^q(t) = -\frac{n-1}{n} U_{m,n-2}^q(t) + \frac{2n-1}{n} U_{m,n-1}^{q+1}(t) \quad (\text{A.21})$$

Reemplazando (A.20) en el segundo término de (A.21) llegamos a la siguiente ecuación de recurrencia

$$U_{mn}^q(t) = -\frac{n-1}{n}U_{m,n-2}^q(t) + \frac{2n-1}{n(2m+1)} [(m+1)U_{m+1,n-1}^q + mU_{m-1,n-1}^q] \quad (\text{A.22})$$

Ya tenemos las ecuaciones de recurrencia para las integrales  $U_{mn}^q(t)$  y solo resta conocer los términos o condiciones iniciales para poder evaluar numéricamente las mismas. Para ver las condiciones iniciales debemos tener en cuenta los casos por separados.

■  $\underline{U_{mn}^{q(Q)}(t)}$

Los resultados para el caso de  $f_m = Q_m$  estan resueltos en [56]. Para  $n = 0$  tenemos

$$U_{m0}^{q(Q)}(t) = -\frac{2m-1}{t}U_{m-1,0}^{q(Q)}(t) + U_{m-2,0}^{q(Q)}(t) - \frac{2m-1}{m(m-1)}I_0(t) + \frac{q}{t} [U_{m,0}^{q-1(Q)}(t) - U_{m-2,0}^{q-1(Q)}(t)] \quad (\text{A.23})$$

y

$$U_{00}^q(t) = \frac{1}{2} [K_q(t) - J_q(t)], \quad (\text{A.24})$$

$$U_{10}^q(t) = U_{00}^{q+1}(t) - I_q(t) \quad (\text{A.25})$$

donde

$$I_q(t) = \int_1^\infty d\xi \xi^q, e^{-t\xi} \quad (\text{A.26})$$

$$J_q(t) = \int_1^\infty d\xi \xi^q \ln(\xi - 1), e^{-t\xi} \quad (\text{A.27})$$

y

$$K_q(t) = \int_1^\infty d\xi \xi^q \ln(\xi + 1) e^{-t\xi} \quad (\text{A.28})$$

Estas integrales se puen generar en forma recursiva de la siguiente forma ( $q \geq 1$ )

$$I_q(t) = \frac{q}{t}I_{q-1}(t) + I_0(t) , \quad (\text{A.29})$$

$$J_q(t) = \frac{q+t}{t}J_{q-1}(t) - \frac{q-1}{t}J_{q-2}(t) - \frac{1}{t}I_{q-1}(t) \quad (\text{A.30})$$

y

$$K_q(t) = \frac{q-t}{t}K_{q-1}(t) + \frac{q-1}{t}K_{q-2}(t) - \frac{1}{t}I_{q-1}(t) + 2\ln[I_0(t)] \quad (\text{A.31})$$

■  $U_{mn}^{q(P)}(t)$

Queremos resolver

$$U_{m0}^{q(P)}(t) = \int_1^\infty d\xi P_m(\xi) \xi^q e^{-t\xi} \quad (\text{A.32})$$

Utilizando la ecuación

$$I_n^l(\xi_1) = \int_1^{\xi_1} d\xi_2 P_n(\xi_2) \xi_2^l e^{-\beta\xi_2} \quad (\text{A.33})$$

podemos escribir

$$U_{m0}^{q(P)}(t) = I_n^q(\infty) \quad (\text{A.34})$$

Integrando por partes y haciendo uso las propiedades de los polinomios de Legendre obtenemos

$$U_{m0}^{q(P)}(t) = -\frac{2m-1}{t} U_{m-1,0}^{q(P)}(t) + U_{m-2,0}^{q(P)}(t) + \frac{q}{t} \left[ U_{m,0}^{q-1(P)}(t) - U_{m-2,0}^{q-1(P)}(t) \right] \quad (\text{A.35})$$

En este caso las condiciones iniciales son triviales

$$U_{00}^{q(P)}(t) = \frac{\Gamma(q+1, t)}{t^{q+1}} \quad (\text{A.36})$$

se puede ver que

$$U_{00}^{q(P)}(t) = \frac{q}{t} U_{00}^{q-1(P)}(t) + U_{00}^{0(P)}(t) \quad (\text{A.37})$$

donde

$$U_{00}^{0(P)}(t) = \frac{e^{-t}}{t} \quad (\text{A.38})$$

Además se cumple

$$U_{01}^{q(P)}(t) = U_{00}^{q+1(P)}(t) \quad (\text{A.39})$$

Finalmente estamos en condiciones de obtener todas las integrales auxiliares necesarias a partir de ecuaciones de recurrencia analíticas.

# Apéndice B

## Fórmulas de Recurrencia

En esta sección veremos las ecuaciones de recurrencias necesarias para la implementación de los métodos de evaluación de las integrales de dos electrones en dos centros Coulombianos. La información detallada en este apéndice se encuentra en mayor detalle en el trabajo de Falloon [55] (pagina 107).

### B.1. Ecuaciones de Recurrencia para los Coeficientes $\alpha_{jk}^{0l}$

La ecuación de recurrencia que cumplen los  $\alpha_{jk}^{0l}$  es la siguiente.

$$\alpha_{jk}^{0l} = \frac{1}{(l+k)(l+k+1) - l_0^{0l}} \left[ \sum_{i=0}^{j-1} l_{i+1}^{0l} \alpha_{j-i-1,k}^{0l} - (a_{0lk} \alpha_{j-1,k+2}^{0l} + \beta_{0lk} \alpha_{j-1,k}^{0l} + \gamma_{0lk} \alpha_{j-1,k-2}^{0l}) \right] \quad (\text{B.1})$$

donde

$$a_{0lk} = \frac{(l+k+1)(l+k+2)}{(2l+2k+3)(2l+2k+5)}, \quad (\text{B.2})$$

$$\beta_{0lk} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{(2l+2k-1)(2l+2k+3)} \right), \quad (\text{B.3})$$

$$\gamma_{0lk} = \frac{(l+k)(l+k-1)}{(2l+2k-3)(2l+2k-1)}, \quad (\text{B.4})$$

$$l_0^{0l} = l(l+1), \quad (\text{B.5})$$

$$l_1^{0l} = \beta_{0l0}, \quad (\text{B.6})$$

y

$$l_j^{0l} = a_{0l0} \alpha_{j-1,2}^{0l} + \gamma_{0l0} \alpha_{j-1,-2}^{0l} \quad j \geq 2 \quad (\text{B.7})$$

Algunas propiedades muy útiles de los coeficientes  $\alpha_{jk}^{0l}$  que serán utilizadas la hora de realizar los cálculos numéricos son [55]

1.  $\alpha_{00}^{0l} = 1$
2.  $\alpha_{j0}^{0l} = 0 \quad j \neq 0$
3.  $\alpha_{0k}^{0l} = 0 \quad k \neq 0$
4.  $\alpha_{jk}^{0l} = 0 \quad j < |k|/2$

## B.2. Ecuaciones de Recurrencia para los Coeficientes $\tilde{\alpha}_{jk}^{0l}$

Los coeficientes  $\tilde{\alpha}_{jk}^{0l}$  vienen dados por [55] (pagina 109)

$$\tilde{\alpha}_{jk}^{0l} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\alpha_{jk}^{0,l+\rho}}{\rho} \quad (\text{B.8})$$

la ecuación de recurrencia para estos coeficientes es la siguiente

$$\tilde{\alpha}_{jk}^{0l} = \frac{1}{(l+k)(l+k+1) - l_0^{0l}} \left[ \sum_{i=0}^{j-1} l_{i+1}^{0l} \tilde{\alpha}_{j-i-1,k}^{0l} - (\tilde{a}_{0l} \alpha_{j-1,k+2}^{0l} + \beta_{0lk} \tilde{\alpha}_{j-1,k}^{0l} + \gamma_{0lk} \tilde{\alpha}_{j-1,k-2}^{0l}) \right] \quad (\text{B.9})$$

para  $k = k_0 - 2$ , y

$$\tilde{\alpha}_{jk}^{0l} = \frac{1}{(l+k)(l+k+1) - l_0^{0l}} \left[ \sum_{i=0}^{j-1} l_{i+1}^{0l} \tilde{\alpha}_{j-i-1,k}^{0l} - (a_{0lk} \tilde{\alpha}_{j-1,k+2}^{0l} + \beta_{0lk} \tilde{\alpha}_{j-1,k}^{0l} + \gamma_{0lk} \tilde{\alpha}_{j-1,k-2}^{0l}) \right] \quad (\text{B.10})$$

para  $k = k_0 - 4, k_0 - 6, \dots$

Donde

$$\tilde{a}_{0l} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{a_{0,l+\rho,k_0-2}}{\rho} \quad (\text{B.11})$$

recordemos que  $k_0 = l \bmod(2) - l$ . Usando la ecuación (B.2) obtenemos la siguiente relación para los coeficientes  $\tilde{a}_{0l}$

$$\begin{aligned} \tilde{a}_{0l} &= \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{(l+\rho+k_0-1)(l+\rho+k_0)}{\rho(2(l+\rho)+2(k_0-2)+3)(2l+2k+5)} \\ &= \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{(\rho+k_0+l-1)(\rho+k_0+l)}{\rho[(2\rho+2(k_0+l))^2-1]} \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

que se reduce a

$$\tilde{a}_{0l} = 1 \quad l \text{ par} \quad (\text{B.13})$$

$$\tilde{a}_{0l} = \frac{1}{3} \quad l \text{ impar} \quad (\text{B.14})$$

# Apéndice C

## Hamiltonianos en la Aproximación de Dimensión Infinita

Veamos, en forma resumida, como se obtiene el Hamiltoniano de un sistema molecular con dos electrones en la aproximación de dimensión infinita. El Hamiltoniano en dimensión  $D$  [93] para dos electrones en presencia de  $M$  centros Coulombianos. Supongamos que los  $M$  centros Coulombianos estan en un subespacio de dimension  $d$ , entonces

$$H_D = T_D + V_M(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \quad (C.1)$$

En la aproximación de masa nuclear infinita los centros Coulombianos se encuentran en posiciones fijas y definen un subespacio de dimensión  $d \leq D$ . Entonces la energía cinética es

$$T_D = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^2 \sum_{n=1}^d \frac{\partial^2}{\partial x_{in}^2} + \hat{f}(\rho_i) - \left( \frac{1}{\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_2^2} \right) L_{D-d-1}^2 \right\} \quad (C.2)$$

donde  $x_{in}$  es la  $n$ -ésima coordenada del electrón  $i$  dentro del subespacio de dimensión  $d$  y  $\rho_i$  es la distancia del electrón  $i$  a dicho sub espacio

$$\rho_i = \sqrt{x_{i,d+1}^2 + x_{i,d+2}^2 + \dots + x_{i,D}^2} \quad (C.3)$$

Además

$$\hat{f}(\rho_i) = \frac{1}{\rho_i^{D-d-1}} \frac{\partial}{\partial \rho_i} \left( \rho_i^{D-d-1} \frac{\partial}{\partial \rho_i} \right) \quad (C.4)$$

y el momento angular generalizado

$$L_{D-d-1}^2 = \frac{1}{\sin(\phi)^{D-d-2}} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \sin(\phi)^{D-d-2} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - \frac{L_{D-d-2}^2}{\sin(\phi)^2} \quad (C.5)$$

la posición del  $i$ -ésimo electrón viene dada por

$$\vec{r}_i = \sum_{n=1}^d x_{in} \hat{n} + \vec{\rho}_i \quad (C.6)$$

donde  $\hat{n}$  son versores (y una base ortonormal para el subespacio de dimensión  $d$ ) y

$$\vec{\rho}_1 \cdot \vec{\rho}_2 = \rho_1 \rho_2 \cos(\phi) \quad (\text{C.7})$$

Realizando la siguiente transformación sobre la función de onda

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{J}}} \Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \quad (\text{C.8})$$

donde  $\mathcal{J} = (\rho_1 \rho_2)^{D-d-1} (\sin(\varphi_{12}))^{D-d-2}$  es el Jacobiano en dimensión  $D$  y tomando el límite  $D \rightarrow \infty$  obtenemos

$$H_\infty = \frac{1}{2 \sin^2 \phi} \left( \frac{1}{\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_2^2} \right) + V_M \quad (\text{C.9})$$

y  $V_M$  se puede escribir

$$V_M = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\vec{R}_{ij}|} + \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{C.10})$$

donde  $\vec{R}_{ij}$  es la posición del electrón  $i$  respecto al centro Coulombiano  $j$  de carga  $Z_j$  y

$$r_{12}^2 = \sum_{j=1}^d (x_{j1} - x_{j2})^2 + \rho_1^2 + \rho_2^2 - 2\rho_1 \rho_2 \cos \phi \quad (\text{C.11})$$

Finalmente, la energía del estado fundamental en el límite de dimensión infinita viene dada por

$$E_0(\{\lambda_j\}) = \min_{\{x_1, \dots, x_d, \rho\}_i, \{\cos \phi\}} H_\infty(\{\lambda_j\}, \{x_1, \dots, x_d, \rho\}_i, \{\cos \phi\}) \quad (\text{C.12})$$

donde  $\{\lambda_j\}$  representa un conjunto de parámetros del Hamiltoniano (cargas, distancias entre los centros Coulombianos, etc.). En el límite de dimensión infinita el problema de dos electrones en presencia del potencial generado por un conjunto de centros Coulombianos se reduce a encontrar el mínimo de (C.9). El número de variables sobre las que debemos minimizar está directamente relacionado con las simetrías de la molécula. En los casos estudiados en esta tesis todas son moléculas lineales y por lo tanto  $d = 1$  y el número de variables se reduce a dos en el caso de un electrón y a cuatro en el caso de dos electrones.

# Apéndice D

## Publicaciones Resultantes de Este Trabajo de Tesis Doctoral

1. A. Ferrón, P. Serra, S. Kais,  
**Finite Size Scaling for Critical Conditions for Stable Quadrupole-Bound Anions**,  
*Journal of Chemical Physics*, **120**, 8412 (2004).

### Abstract

We present finite-size scaling calculations of the critical parameters for binding an electron to a finite linear quadrupole field. This approach gives very accurate results for the critical parameters by using a systematic expansion in a finite basis set. The model Hamiltonian consists of a charge  $Q$  located at the origin of the coordinates and  $k$  charges  $-Q/k$  located at distances  $\vec{R}_i$ ;  $i = 1, \dots, k$ . After proper scaling of distances and energies, the rescaled Hamiltonian depends only on one free parameter  $q = QR$ . Two different linear charge configurations with  $q > 0$  and  $q < 0$  are studied using basis sets in both spherical and prolate spheroidal coordinates. For the case with  $q > 0$ , the finite size scaling calculations give an extrapolated critical value of  $q_c = 1,46970 \pm 0,00005$  a.u. by using basis set with prolate spheroidal coordinates. For the quadrupole case with  $q < 0$ , we obtained an extrapolated critical value of  $|q_c| = 3,98251 \pm 0,00001$  a.u. for stable quadrupole bound anions. The corresponding critical exponent for the ground state energy  $\alpha = 1,9964 \pm 0,0005$ , with  $E \sim (q - q_c)^\alpha$ .

2. A. Ferrón, P. Serra,  
**Evaluation of Two Center Two Electron Integrals**  
*Journal of Chemical Theory and Computation*, **2**, 306 (2006).

### Abstract

We present a new analytic treatment of two electron integrals over two centre including correlation (interelectronic distance) explicitly in the wave function. All the integrals needed for the evaluation of the matrix elements of any diatomic two electron molecule are obtained as analytic recursion expressions. As an application of this method in molecular physics we calculate the value of the ground state energy and equilibrium internuclear distance of the hydrogen molecule in the Born-Oppenheimer approximation.

- 
3. A. Ferrón, P. Serra,  
**Stability of two-electron diatomic molecules** ,  
*Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, **40**, 995 (2007).

Abstract

We present a detailed study of the ground state behavior of two electron diatomic molecules. The ground state stability diagram for diatomic molecules in the Born-Oppenheimer approximation is obtained and the behavior of the ground state near the stability line is studied. Two different cases are analyzed, the homonuclear two center two electron molecule with the internuclear distance as a free parameter and the diatomic two electron molecule (in this case the internuclear distance is determined by equilibrium conditions). Analytical and Numerical results for these systems are presented.

4. A. Ferrón, P. Serra, S. Kais,  
**Critical conditions for stable dipole-bound dianions**,  
*Journal of Chemical Physics*, **128**, 044307 (2008).

Abstract

We present finite-size scaling calculations of the critical parameters for binding two electrons to a finite linear dipole field. This approach give very accurate results for the critical parameters by using a systematic expansion in a finite basis set. A complete ground state stability diagram for the dipole-bound dianion is obtained using accurate variational and finite size scaling calculations. We also study the near threshold behavior of the ground state energy by calculating its critical exponent.

5. A. Ferrón, P. Serra, S. Kais,  
**Stability conditions for hydrogen-antihydrogen-like quasimolecules**,  
*Physical Review A*, **77**, 052505 (2008).

Abstract

We present a detailed study of the stability conditions of the hydrogen-antihydrogen like quasimolecules using both variational and finite-size scaling calculations. The stability diagram of the nuclear charge  $Z$  as a function of the internuclear distance  $R$  shows bound and unbound regions separated by a first-order critical line. Calculations of the leptonic annihilation rate shows a peculiar behavior for nuclear charges  $Z \geq 2$  which was not observed for hydrogen-antihydrogen quasimolecule, it goes through a maximum before it decays exponentially for large interhadronic distances. This might have a practical impact on the study of stability of matter-antimatter systems.

6. A. Ferrón, P. Serra, S. Kais,  
**Dimensional Scaling for Stability of Two Particles in a Dipole Field**,  
*Chemical Physics Letters*, **421**, 127 (2008).

Abstract

We present dimensional scaling calculations for the critical parameters needed to bind one and two-electrons to a finite linear dipole field and the stability diagram for the Hydrogen-Antihydrogen like molecules. We find that calculations at the large-D limit are much simpler than  $D = 3$ , yet yield similar results for the critical parameters and the stability diagrams.

# Bibliografía

- [1] A. Galindo y P. Pascual, *Quantum Mechanics I* (Springer-Verlag, 1990).
- [2] A. Galindo y P. Pascual, *Quantum Mechanics II* (Springer-Verlag, 1990).
- [3] G. W. F. Drake, M. M. Cassar, y R. A. Nistor, *Phys. Rev. A* **65**, 054501 (2002).
- [4] H. Nakashima y H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 240406 (2008).
- [5] E. A. Hylleraas, *Z. Phys* **54**, 347 (1929).
- [6] F. W. King y V. Shoup, *Phys. Rev. A* **33**, 2940 (1986).
- [7] J. Pipin y D. M. Bishop, *Phys. Rev. A* **45**, 2736 (1992).
- [8] M. Puchalski y K. Pachucki, *Phys. Rev. A* **73**, 022503 (2006).
- [9] H. James y A. Coolidge, *J. of Chem. Phys* **1**, 825 (1933).
- [10] W. Kolos y C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 205 (1960).
- [11] W. Kolos y C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 219 (1960).
- [12] W. Kolos, *J. Chem. Phys.* **101**, 1330 (1994).
- [13] L. Wolniewicz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 2257 (1999).
- [14] À. Nagy, *Physics Reports* **298**, 1 (1998).
- [15] R. Wildt, *Astrophys. J.* **89**, 295 (1939).
- [16] D. R. Bates, *Astrophys. J.* **102**, 223 (1940).
- [17] L. M. Branscomb y S. J. Smith, *Phys. Rev.* **98**, 1028 (1955).
- [18] J. J. Thompson, *Phil. Mag.* **13**, 561 (1907).
- [19] D. J. Pegg, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 857 (2004).
- [20] A. Dreuw y L. S. Cederbaum, *Chem. Rev.* **102**, 181 (2002).
- [21] D. J. Pegg, J. S. Thompson, R. N. Comptom, y G. D. Alton, *Phys. Rev. Lett* **59**, 2267 (1987).
- [22] D. Berkovits, E. Boaretto, S. Ghelberg, O. Heber, y M. Paul, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 414 (1995).

- [23] W. P. Maas y N. M. M. Nibbering, *Int. J. Mass Spectrom.* **88**, 257 (1989).
- [24] L. R. Hettich, R. N. Comptom, y R. H. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1242 (1991).
- [25] M. K. Scheller, R. N. Comptom, y L. S. Cederbaum, *Science* **270**, 1160 (1995).
- [26] M. K. Scheller y L. S. Cederbaum, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 2257 (1992).
- [27] M. Amoretti *et al.*, *Nature* **419**, 456 (2002).
- [28] G. Gabrielse *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 213401 (2002).
- [29] W. Kolos, D. L. Morgan, D. Schrader, y L. Wolniewicz, *Phys. Rev. A* **11**, 1792 (1975).
- [30] K. Strasburger y H. Chojnacki, *Phys. Rev. Lett* **88**, 163201 (2002).
- [31] C. H. Strasburger, K. y A. Sokolowska, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 3091 (2005).
- [32] A. Bianconi *et al.*, *Phys. Rev. A* **78**, 022506 (2008).
- [33] P. Serra y S. Kais, *Adv. Chem. Phys.* **125**, 1 (2003).
- [34] I. A. Ivanov, *Phys. Rev. A* **51**, 1080 (1995).
- [35] P. Serra, J. P. Neirotti, y S. Kais, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5293 (1998).
- [36] H. Hogreve, *Theoretical Prospect of Negative Ions*, J. Kalcher, ed., 61-97 (Research Signpost, 2002).
- [37] M. Klaus y B. Simon, *Ann. Phys.* **130**, 251 (1980).
- [38] E. Baslev y J. Combes, *Commun. Math. Phys.* **22**, 280 (1971).
- [39] W. Hunziker, *Helv. Phys. Acta* **39**, 451 (1966).
- [40] M. A. Antonets, G. M. Zhislin, y I. A. Shersevskii, *Theor. Math. Phys.* **16**, 800 (1974).
- [41] C. L. Fefferman y L. A. Seco, *Commun. Math. Phys.* **128**, 109 (1990).
- [42] E. H. Lieb, *Phys. Rev. A* **29**, 994 (1984).
- [43] L. A. Cole y J. P. Perdew, *Phys. Rev. A* **25**, 1265 (1982).
- [44] C. Froese-Fischer y T. Bragge, *Can. J. Phys* **71**, 1283 (1993).
- [45] A. Dreuw y L. S. Cederbaum, *J. Phys. Chem.* **105**, 10577 (2001).
- [46] V. Privman, *Finite-Size Scaling and Numerical Simulations of Statical Systems* (World Scientific, 1990).
- [47] N. G. Bruijin, *Asymptotic Methods in Analysis* (Dover, New York, 1981).
- [48] P. Serra y S. Kais, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 273 (2000).

- [49] A. Ferrón y P. Serra, *J. Chem. Theory and Comput.* **2**, 306 (2006).
- [50] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004).
- [51] M. Abramowitz y I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, 1972).
- [52] P. M. Morse y H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics I* (Mc Graw-Hill, 1953).
- [53] P. M. Morse y H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics II* (Mc Graw-Hill, 1953).
- [54] P. E. Falloon, P. C. Abbott, y J. B. Wang, *J. Phys. A* **36**, 5477 (2003).
- [55] P. E. Falloon, *Theory and Computation of Spheroidal Harmonics with General Arguments*, PhD thesis, University of Western Australia, Australia, 2001.
- [56] R. P. McEachran y M. Cohen, *Israel J. of Chem.* **13**, 5 (1975).
- [57] D. H. Bailey, *ACM Trans. Math. Soft.* **21**, 379 (1995).
- [58] D. H. Bailey y A. M. Frolov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, 4287 (2002).
- [59] A. M. Frolov y D. H. Bailey, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 1857 (2003).
- [60] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling, y B. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [61] H. Hogreve, *J. Chem. Phys.* **98**, 5579 (1993).
- [62] P. Serra y S. Kais, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 302 (1996).
- [63] J. M. Richard, J. Frölich, G. M. Graf, y M. Seifert, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1332 (1993).
- [64] H. Hogreve y J. Ackermann, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 4069 (1992).
- [65] A. Ferrón y P. Serra, *J. Phys. B.* **40**, 995 (2007).
- [66] W. B. Brown y E. Steiner, *J. Chem. Phys.* **44**, 3934 (1966).
- [67] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics, 3ª edición* (John Wiley and Sons, 1998).
- [68] J. P. Neirotti, P. Serra, y S. Kais, *J. of Chem. Phys.* **108**, 2765 (1998).
- [69] B. L. Hammond, W. A. Lester, y P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1994).
- [70] T. Pang, *Phys. Rev. A* **49**, 1709 (1993).
- [71] W. R. Garrett, *J. Chem. Phys.* **128**, 194309 (2008).
- [72] C. Sarasola, J. E. Fowler, y J. M. Ugalde, *J. Chem. Phys.* **110**, 11717 (1999).
- [73] C. Sarasola, J. E. Fowler, J. Elorza, y J. M. Ugalde, *Chem. Phys. Lett.* **337**, 351 (2001).
- [74] A. Ferrón, P. Serra, y S. Kais, *J. Chem. Phys.* **128**, 044307 (2008).

- [75] P. Serra y S. Kais, *Chem. Phys. Lett* **372**, 205 (2003).
- [76] A. Ferrón, P. Serra, y S. Kais, *J. Chem. Phys.* **120**, 8412 (2004).
- [77] J. Simons y P. Skurski, *Theoretical Prospect of Negative Ions*, J. Kalcher, ed., 117-138 (Research Signpost, 2002).
- [78] P. Serra y S. Kais, *Int. Rev. Phys. Chem.* **19**, 97 (2000).
- [79] B. Simon, *J. Functional Analysis* **25**, 338 (1977).
- [80] E. Fermi y E. Teller, *Phys. Rev.* **72**, 339 (1947).
- [81] J. Levy-Leblond, *Phys. Rev.* **153**, 1 (1967).
- [82] J. E. Turner, V. E. Anderson, y K. Fox, *Phys. Rev.* **174**, 81 (1968).
- [83] G. L. Gustev, M. Nooijen, y R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett* **276**, 13 (1997).
- [84] F. Pont y P. Serra, *J. Phys. A: Math. Theor.* **41**, 275303 (2008).
- [85] E. Armour y J. Carr, *Nuc. Inst. Meth. Phys. Research B* **143**, 218 (1998).
- [86] J. Eades y F. Hartmann, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 373 (1999).
- [87] A. Saenz, *Z. Phys. Chem.* **220**, 945 (2006).
- [88] V. Sharipov, L. Labzowsky, y G. Plunien, *Phys. Rev. A* **73**, 052503 (2006).
- [89] K. Strasburger, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 4483 (2004).
- [90] A. Ferrón, P. Serra, y S. Kais, *Phys. Rev. A* **77**, 052505 (2008).
- [91] W. Kolos, *Phys. Rev. A* **11**, 1792 (1975).
- [92] P. Froelich *et al.*, *Phys. Rev. A* **70**, 022509 (2004).
- [93] Z. Zhen y J. Loeser, *Dimensional Scaling in Chemical Physics*, D. R. Herschbach, J. Avery and O. Goscinski, ed., 83-115 (Kluwer, 1993).
- [94] D. Frantz y D. Herschbach, *Chem. Phys.* **126**, 59 (1988).
- [95] A. Svidzinsky *et al.*, *Int. Rev. Phys. Chem.* **27**, 665 (2008).
- [96] L. G. Yaffe, *Physics Today* **83**, 50 (1983).
- [97] A. Svidzinsky, M. O. Scully, y D. R. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 080401 (2005).
- [98] A. Ferrón, P. Serra, y S. Kais, *Chem. Phys. Lett.* **421**, 127 (2008).
- [99] P. Serra y S. Kais, *Phys. Rev. A.* **55**, 238 (1997).