



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00027

Matrícula: 205181285

PROPIEDADES ELECTRONICAS Y ESTRUCTURALES DE MOLECULAS LIMITADAS ESPACIALMENTE.

En México, D.F., se presentaron a las 13:00 horas del día 29 del mes de mayo del año 2012 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. NORBERTO AQUINO AQUINO
- DR. JORGE GARZA OLGUIN
- DR. EUGENIO LEY KOO
- DR. GERMAN CAMPOY GÜEREÑA
- DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

DE: RICARDO COLIN RODRIGUEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



Ricardo Colín R.

RICARDO COLIN RODRIGUEZ
ALUMNO

REVISÓ

[Signature]
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

[Signature]
DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE

[Signature]
DR. NORBERTO AQUINO AQUINO

VOCAL

[Signature]
DR. JORGE GARZA OLGUIN

VOCAL

[Signature]
DR. EUGENIO LEY KOO

VOCAL

[Signature]
DR. GERMAN CAMPOY GÜEREÑA

SECRETARIO

[Signature]
DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ



"PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURALES
DE MOLÉCULAS LIMITADAS ESPACIALMENTE"
TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO
DE DOCTORADO EN CIENCIAS PRESENTA:
RICARDO COLÍN RODRÍGUEZ.
MAYO DE 2012.

Director de Tesis:
Dr. Salvador A. Cruz Jiménez.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA. DIVISIÓN DE
CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.

*A mi madre, a mi padre,
a toda mi familia.*

Agradecimientos

Deseo expresar mi muy sincero agradecimiento a mi asesor, el Dr. Salvador A. Cruz Jiménez, por el apoyo, por sus enseñanzas y por su gran paciencia.

Al jurado evaluador y al Dr. Remigio Cabrera, por la revisión de éste trabajo.

Al CONACyT por su apoyo económico que me permitió realizar mis estudios de doctorado.

Al Departamento de Física de la UAM-I, la hospitalidad y las facilidades que me brindó durante mi estancia.

A mis compañeros y amigos Cecy, Enrique y Octavio, por todo el apoyo y la ayuda que me brindaron.

Índice general

1. Introducción General.	7
2. Sistemas monoeléctricos confinados en cavidades esferoidales prolatas impenetrables. Solución exacta.	12
2.1. <i>Introducción.</i>	12
2.2. <i>Solución exacta a la ecuación de Schrödinger para moléculas diatómicas monoeléctricas confinadas.</i>	13
2.2.1. <i>Ion molecular H_2^+</i>	23
2.2.2. <i>Ion molecular HeH^{++}.</i>	26
2.2.3. <i>Átomo de Hidrógeno.</i>	29
2.2.4. <i>Electrón confinado en una cavidad esferoidal prolata.</i>	32
2.3. <i>Conclusiones.</i>	38
3. Sistemas monoeléctricos confinados en cavidades esferoidales prolatas impenetrables de tamaño y forma controlable y para posiciones nucleares arbitrarias.	40
3.1. <i>Introducción.</i>	40
3.2. <i>Teoría.</i>	43
3.2.1. <i>Construcción de la función de onda variacional</i>	47
3.2.2. <i>Ion molecular H_2^+</i>	48
3.2.3. <i>Ion molecular HeH^{++}</i>	49
3.2.4. <i>H atómico. (Estado base)</i>	49
3.2.5. <i>Electrón en cajas esferoidales</i>	50

3.3. Resultados y discusión.	52
3.3.1. Confinamiento esferoidal de los iones H_2^+ y HeH^{++} con posiciones nucleares en los focos.	52
3.3.2. Confinamiento esferoidal de los iones H_2^+ y HeH^{++} con posiciones nucleares fuera de focos.	58
3.4. Confinamiento esferoidal del átomo de hidrógeno con posición nuclear fuera de focos.	62
3.5. Electrón confinado en una cavidad esferoidal prolata con paredes impenetrables.	65
3.6. Conclusiones	67
4. La molécula de H_2 confinada en cajas esferoidales prolatas impenetrables con posiciones nucleares arbitrarias.	68
4.1. Introducción.	68
4.2. Teoría.	70
4.3. Resultados y discusión.	76
4.3.1. La molécula de H_2 libre.	76
4.3.2. La molécula de H_2 confinada.	81
4.4. Propiedades vibracionales.	85
4.5. Conclusiones.	89
5. Cálculo <i>ab initio</i> del estado base ($^1\Sigma_g^+$) y primeros estados excitados ($^1\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^+$) de la molécula H_2 confinada en cajas esferoidales prolatas impenetrables empleando la base de los orbitales exactos del ion H_2^+.	91
5.1. Introducción.	91
5.2. Teoría.	93
5.3. Resultados.	101
5.3.1. Caso Libre.	102
5.3.2. Caso Confinado.	107
5.4. Conclusiones.	111

6. Conclusiones generales y perspectivas.	112
Apéndices.	115
A. Procedimiento para cálculos numéricos correspondientes al Capítulo 2.	115
B. Procedimiento para cálculos numéricos correspondientes al Capítulo 5.	116
Bibliografía	117
Artículos Publicados.	123

Resumen.

En esta tesis se muestran los efectos del confinamiento sobre las propiedades electrónicas de moléculas diatómicas mono y bi-electrónicas, en particular para las moléculas H_2^+ y H_2 confinadas en cavidades esféricas prolatas impenetrables con las cargas nucleares fuera de las posiciones focales de la cavidad. Para todos estos sistemas la ecuación de Schrödinger no es separable bajo estas condiciones, por lo que se empleó el método variacional. Se calcularon las longitudes de enlace y las correspondientes energías para un tamaño y forma fijos de la cavidad de confinamiento, mostrándose el efecto del confinamiento sobre las propiedades vibracionales de estos sistemas.

Así mismo, se presenta el estudio completamente *ab initio* del estado base ($^1\Sigma_g^+$) y los estados excitados $^1\Sigma_u^+$ y $^3\Sigma_u^+$ de la molécula de hidrógeno confinada en cavidades esféricas prolatas con las cargas nucleares en las posiciones focales, empleando como base los orbitales exactos del H_2^+ bajo las mismas condiciones de confinamiento. Esta es la primera ocasión en que se reportan estados excitados para este sistema.

Finalmente, es pertinente mencionar que todos estos resultados son novedosos. Varios de ellos se han reportado en la literatura especializada y otros están en preparación para su publicación.

Capítulo 1

Introducción General.

La vía Láctea tiene un diámetro de aproximadamente 100,000 años luz y el sistema solar se encuentra en un extremo de ella a 28,000 años luz aproximadamente del centro de la galaxia. En él se encuentra la tierra y todo el mundo macroscópico al que estamos acostumbrados, tal como el auto, el teléfono, la computadora, etc. Pero también existen escalas más pequeñas, en ellas existe un mundo fantástico, por ejemplo consideremos la escala microscópica (10^{-6}m) donde podemos encontrar a los glóbulos rojos que son encargados de transportar el oxígeno, pero podemos ir a escala más pequeñas como la nanométrica (10^{-9}m) en la cual hallaremos un virus de VIH, una cadena de ADN, etc. En el mundo nanoscópico podemos observar fenómenos inusuales que ofrecen un gran número de posibles aplicaciones tecnológicas.

En la actualidad somos testigos que la tecnología avanza en la búsqueda de dispositivos electrónicos pequeños y eficientes, un ejemplo es la primera computadora ENIAC que pesaba algunas toneladas y que funcionaba con miles de válvulas electrónicas pero en la actualidad existen computadoras portátiles que pesan no más de 1.5 Kg y son mucho más eficientes, esto gracias a los microchips. Con el descubrimiento de nuevos materiales y nuevas técnicas experimentales se pueden construir dispositivos electrónicos cada vez más pequeños, con los cuales se pueden fabricar aparatos con tecnologías sorprendentes como las tabletas electrónicas, teléfonos celulares que prácticamente funcionan como una PC pero mucho más pequeños. En

este mundo sorprendente de la nanotecnología podemos encontrar sistemas nano estructurados como nanochips o nanoparticulas de oro que se pueden aplicar en biosensores para detectar en forma precisa secuencias del ADN [1].

En esta tendencia de hacer todo más pequeño la limitación espacial es muy importante, en materia condensada podemos relacionar este concepto con la interacción entre vecinos o con sistemas de baja dimensión. A escala nanométrica podemos estar ya fuera del régimen de la física clásica y por lo tanto la mecánica cuántica es la dominante.

En este sentido, el estudio de los sistemas cuánticos confinados han venido creciendo a un ritmo acelerado, debido a que el comportamiento de un sistema cuántico confinado es diferente al caso análogo libre [2, 3], el confinamiento afecta la estructura electrónica, esto implica que sus propiedades físicas y químicas cambien, por esta razón resulta muy atractivo el estudio de estos sistemas.

Los modelos de confinamiento cuántico se han utilizado para tratar de entender los efectos de la presión sobre las propiedades físicas y químicas de sistemas cuánticos como átomos y moléculas [4, 5, 6, 7], para tratar de entender la estructura de los núcleos usando un modelo de quarks en una bolsa [13], moléculas y átomos atrapadas en nanocavidades fulerenicas [8, 9, 10, 11] y nanocanales, como nanotubos y zeolitas [12], son utiles para estudiar sistemas estelares masivos en los cuales la presiones son muy altas [14, 15] y en biología [16, 17]. Los efectos de limitación espacial son de gran interés en nanotecnología como por ejemplo el comportamiento de electrones y excitones en nanocristalitos [18, 19, 20]. Por medio del confinamiento se ha planteado la posibilidad de que por efectos de la presión algunos materiales muestren propiedades similares a las de un metal [21, 22], así como construir átomos artificiales [23, 24] los cuales son electrones atrapados en pequeñas estructuras, también en el estudio de electrones atrapados en vacancias en cristales iónicos llamados centros de color, entre otros.

Los primeros trabajos relacionados con sistemas cuánticos confinados fueron tomados como simples problemas académicos. Sin embargo con el descubrimiento de los fullerenos en 1985 [25], estos problemas tomaron un gran empuje y aun más cuando por medio de técnicas experimentales sofisticadas se pudo confinar las primeras moléculas en una cavidad fullerénica [10, 11] y nanotubos de carbono que funcionan como catalizadores [26]. Por medio de la Teoría de Funcionales de la Densidad se han realizado estudios teóricos de moléculas confinadas en cavidades de este tipo [27].

Los modelos de confinamiento cuántico en forma general, se basan en imponer a la función de onda y al Hamiltoniano condiciones que dependen de la restricción espacial. Debido a que la función de onda contiene la información física de un sistema, es posible obtener información sobre el cambio en sus propiedades, las cuales se ven modificadas por el confinamiento y difieren de las de su análogo libre [2, 29, 12].

Los efectos de la limitación espacial han sido ampliamente estudiados en el caso de átomos de uno y dos electrones, empleando diferentes geometrías de confinamiento; con paredes duras [3, 28, 30, 12, 31, 32, 33, 34, 35, 36] y suaves [37, 38, 39, 43, 50] pero también se han estudiado átomos multielectrónicos confinados en diferentes geometrías [40, 42, 46, 47, 48, 51, 52, 54, 77].

En el caso de moléculas confinadas el número de estudios no es tan amplio como en el caso de los átomos. Las moléculas más estudiadas son las monoeléctricas como los iones H_2^+ y el HeH^{++} en cavidades de paredes duras [55, 57, 58, 59, 60] y suaves [55, 56], y la molécula de hidrógeno pero sólo dentro de cavidades duras [57, 59, 60, 61, 62]. Sin embargo, los estudios sobre estas moléculas no son muy variados y sólo se han realizado considerando a la molécula dentro de cavidades esféricas prolatas (ya que son las coordenadas naturales) con las cargas nucleares colocadas en los focos de la cavidad de confinamiento. Esto implica rigidez en el modelo ya que las posiciones nucleares están acopladas con las propiedades geométricas

de la cavidad.

Las técnicas más empleadas para estudiar estos sistemas van desde las exactas, en donde se resuelve en forma analítica la ecuación de Schrödinger, hasta métodos aproximados como el método variacional, y perturbativos o en el caso de sistemas de muchos electrones se recurre a la Teoría de Funcionales de la Densidad y Métodos auto-consistentes tipo Hartree-Fock [42, 47, 48, 51, 77].

El objetivo principal de esta tesis es estudiar los efectos del confinamiento sobre las propiedades electrónicas y estructurales de moléculas diatómicas de uno o dos electrones. Presentamos una serie de resultados importantes para los iones moleculares H_2^+ y HeH^{++} , el átomo de H y la molécula de H_2 confinados, con las cargas nucleares fuera de las posiciones de los focos de la cavidad de confinamiento, con lo que se agrega un grado más de libertad y se desacopla la distancia internuclear de las características de la cavidad, permitiendo que el sistema se relaje más [59, 63]. Como una extensión inmediata estudiamos el caso de un electrón confinado. Esta metodología nos permitió estudiar en forma precisa cómo afecta la forma y el tamaño de la caja de confinamiento a las propiedades del sistema que está dentro de la cavidad. También mostramos el estudio de la molécula de hidrógeno en forma totalmente *ab-initio*, esto es sin incluir un solo parámetro variacional, aquí se muestra que la base de orbitales exactos del H_2^+ es la base natural para la molécula de H_2 tanto para el caso confinado como para el libre. En todos los casos se hace una comparación con cálculos existentes en la literatura con el fin de calibrar los métodos utilizados.

La organización de esta tesis es la siguiente: En el capítulo 2, se hace una revisión del método propuesto por E. Ley-Koo y S. A. Cruz [45] para resolver en forma exacta la ecuación de Schrödinger para moléculas diatómicas monoelectrónicas confinadas en cavidades esferoidales prolatas, se presentan resultados adicionales a los reportados por estos autores y se hace una extensión al caso de un electrón confinado. En el capítulo 3, se presenta el estudio variacional de los siguientes sistemas H_2^+ ,

HeH^{++} , H y un electrón confinados en cavidades esferoidales prolatas, empleando en todos los casos una función de onda de prueba tipo Dickinson adaptada al caso confinado, con la peculiaridad que las cargas nucleares están colocadas en una posición arbitraria a lo largo del eje mayor de la cavidad de confinamiento, mostrando el poder de los métodos variacionales. En el capítulo 4, se presenta el estudio de la molécula de hidrógeno confinada en cavidades esferoidales prolatas impenetrables con los núcleos fuera de los focos. Se realizó un estudio variacional empleando como función de onda de prueba un producto de orbitales tipo ión molecular de hidrógeno; se encuentran resultados importantes debido a que se permite mayor relajación en el sistema al agregar un grado más de libertad. En el capítulo 5 se estudia la evolución del estado base $^1\Sigma_g^+$ y estados excitados $^3\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_u^+$ de la molécula de hidrógeno, desde la condición de libertad hasta la de confinamiento por una cavidad con paredes impenetrables, empleando como base los orbitales exactos de H_2^+ sin necesidad de incluir parámetros variacionales o ajustables. Siendo ésta la primera vez que se reportan estados excitados para el caso confinado. Por último, en el capítulo 6, se presentan las conclusiones generales de esta tesis y algunas perspectivas para trabajo futuro.

Capítulo 2

Sistemas monoelectrónicos confinados en cavidades esferoidales prolatas impenetrables. Solución exacta.

2.1. Introducción.

Como se mencionó en la introducción general, el estudio de sistemas cuánticos limitados espacialmente es de suma importancia por los efectos que el confinamiento tiene sobre sus propiedades. Sin embargo, muchos de estos sistemas no pueden ser estudiados en forma analítica debido a la no separabilidad de la ecuación de Schrödinger y para el caso en que ésta sea separable la solución es generalmente complicada.

Por esta razón es conveniente recurrir a métodos aproximados, como el método variacional, que permite generar representaciones físicas adecuadas y simples para la función de onda asociada al problema. Desde luego, para verificar la confiabilidad de cualquier método aproximado es necesario comparar sus alcances con respecto a cálculos más precisos y preferentemente con cálculos exactos disponibles para situaciones particulares del problema que se desea generalizar.

Algunos de los sistemas objeto de estudio de esta tesis corresponden a moléculas diatómicas monoelectrónicas confinadas por cavidades esferoidales prolatas en condiciones en que la ecuación de Schrödinger no admite solución exacta, es decir, cuando las posiciones nucleares se desacoplan de las posiciones focales. Por otra parte, otro sistema todavía más complejo es el de moléculas diatómicas bi-electrónicas con las

mismas características de confinamiento y posiciones nucleares. En ambos casos se recurre al método variacional, con la característica de que la función de prueba para la molécula diatómica bi-electrónica se construye a partir del producto de las funciones de un electrón asociado al caso monoelectrónico bajo las mismas condiciones. Esto implica la validación rigurosa de una buena elección de la función variacional monoelectrónica.

Para confirmar la confiabilidad de los métodos aproximados debemos verificar sus alcances al comparar con cálculos precisos y qué mejor que los provenientes de cálculos analíticos exactos tales como el realizado por Ley-Koo y S. Cruz [45] quienes resolvieron la ecuación de Schrödinger en forma analítica para los sistemas confinados H_2^+ , HeH^{++} y H con núcleos anclados en los focos de una cavidad esferoidal prolata impenetrable. Es, por tanto, pertinente discutir explícitamente este método en este capítulo. Así mismo, aprovechando esta misma estrategia, presentaremos una extensión de este método al caso de un electrón confinado por el mismo tipo de cavidad. De esta manera tendremos referencias numéricas importantes para validar el tratamiento variacional para la situación más general en que los núcleos ya no queden acoplados a los focos. Este análisis será igualmente importante para el Capítulo 5, en el estudio *ab-initio* de la molécula de hidrógeno confinada en cavidades esferoidales prolatas impenetrables con núcleos anclados en los focos, lo cual requiere de la base de funciones formada por las soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger para el ion molecular H_2^+ bajo las mismas condiciones de confinamiento.

2.2. Solución exacta a la ecuación de Schrödinger para moléculas diatómicas monoelectrónicas confinadas.

En esta sección revisaremos el trabajo desarrollado originalmente por Ley-Koo *et al.* [45] en su tratamiento exacto para moléculas diatómicas monoelectrónicas confinadas. Consideremos el sistema cuántico formado por dos núcleos de cargas Z_a

y Z_b respectivamente y un electrón en presencia del campo Coulombiano producido por estos dos núcleos. El sistema se encuentra dentro de una cavidad esférica prolate impenetrable. El Hamiltoniano para este sistema, bajo la aproximación de Born-Oppenheimer es:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_a e^2}{r_a} - \frac{Z_b e^2}{r_b} + \frac{Z_a Z_b e^2}{R} \quad (2.1)$$

donde m y e son la masa y la carga del electrón respectivamente, R es la distancia internuclear, r_a, r_b son las distancias del electrón a los núcleos Z_a y Z_b respectivamente. El segundo y tercer término en la ecuación (2.1) corresponden a las interacciones electrón-núcleo y el último término es la interacción repulsiva entre los núcleos.

La ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano dado por (2.1) es:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

donde E es la energía total. Esta ecuación no es separable en coordenadas esféricas, sin embargo, sí lo es en coordenadas esféricas prolatas ξ, η y ϕ , definidas como [64] (ver figura 2.1):

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad (2.3)$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{R} \quad (2.4)$$

$$\phi = \phi \quad (2.5)$$

con

$$-1 \leq \eta \leq 1, \quad 1 \leq \xi < \infty, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi.$$

La coordenada elipsoidal $\xi = cte$ define una familia de elipsoides de revolución confocales mientras que la coordenada $\eta = cte$ define una familia de hiperboloides de

revolución confocales. Los elipsoides e hiperboloides son mutuamente ortogonales, ϕ es la coordenada azimutal del electrón en torno al eje internuclear (figura 2.1). En estas coordenadas la ecuación (2.2) resulta:

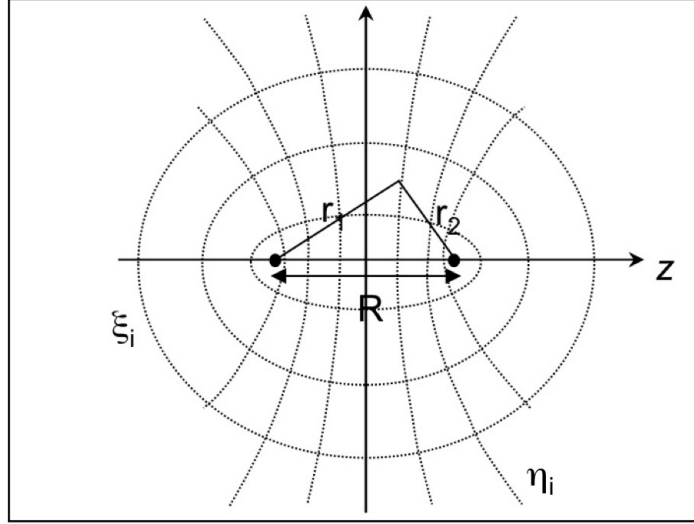


Figura 2.1: Coordenadas esféricas prolatas.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + \left[\frac{Z_a Z_b e^2}{R} - \frac{2e^2}{R} \left(\frac{(Z_a + Z_b)\xi + (Z_a - Z_b)\eta}{\xi^2 - \eta^2} \right) \right] \right\} \Psi(\xi, \eta, \phi) = E \Psi(\xi, \eta, \phi). \quad (2.6)$$

Introduciendo el radio de Bohr

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2},$$

la energía electrónica W es:

$$W = \frac{2a_0 E}{e^2} - \frac{2Z_a Z_b}{\rho}, \quad (2.7)$$

donde

$$\rho = \frac{R}{a_0} \quad (2.8)$$

y definiendo el parámetro p tal que:

$$p^2 = -\frac{1}{4}\rho^2 W. \quad (2.9)$$

con la energía dada en $\frac{e^2}{2a_0}$ (Rydberg), la ecuación (2.6) toma la forma:

$$-\frac{1}{\xi^2 - \eta^2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi(\xi, \eta, \phi) - \left[\rho \left(\frac{(Z_a + Z_b)\xi + (Z_a - Z_b)\eta}{\xi^2 - \eta^2} \right) \right] \Psi(\xi, \eta, \phi) = p^2 \Psi(\xi, \eta, \phi). \quad (2.10)$$

La ec.(2.10) corresponde en general al problema de Schrödinger para una molécula monoeléctrica libre en la aproximación de Born-Oppenheimer. Este problema ha sido abordado y resuelto en forma exacta por varios autores (Bates [65], Peek [67], Le Sech [68]) empleando diferentes enfoques. Sin embargo, la primera solución exacta para la molécula confinada fue obtenida por Ley-Koo y Cruz [45]. A continuación revisaremos el método de solución propuesto por estos autores.

Si consideramos una cavidad esferoidal prolata definida por $\xi = \xi_0$, impenetrable y empleando el método de separación de variables, las soluciones de la ecuación (2.10) se pueden escribir como el producto

$$\Psi(\xi, \eta, \phi) = CZ(\xi)\Delta(\eta)\Phi(\phi), \quad (2.11)$$

con la condición de frontera:

$$\Psi(\xi = \xi_0, \eta, \phi) = 0, \quad (2.12)$$

que implica:

$$Z(\xi = \xi_0) = 0, \quad (2.13)$$

donde C es una constante de normalización. De esta forma tenemos tres ecuaciones diferenciales ordinarias. Para la coordenada azimutal la ecuación diferencial es:

$$\left[\frac{d^2}{d\phi^2} - m^2\right]\Phi(\phi) = 0. \quad (2.14)$$

La solución de esta ecuación es:

$$\Phi(\phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.15)$$

donde m toma los valores $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ correspondiente a los estados $\sigma, \pi, \delta, \dots$. Notemos que sólo el estado base no está degenerado, pues hay dos valores del número cuántico $\pm m$ que tienen la misma energía. Las ecuaciones para las coordenadas elipsoidal e hiperboloidal respectivamente son:

$$\left[-\frac{d}{d\xi}(\xi^2 - 1)\frac{d}{d\xi} + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - (Z_a + Z_b)\rho\xi + p^2\xi^2\right] Z(\xi) = KZ(\xi), \quad (2.16)$$

$$\left[-\frac{d}{d\eta}(1 - \eta^2)\frac{d}{d\eta} + \frac{m^2}{1 - \eta^2} - (Z_a - Z_b)\rho\eta - p^2\eta^2\right] \Delta(\eta) = -K\Delta(\eta) \quad (2.17)$$

donde K es la constante de separación.

Recordemos la ecuación de Legendre:

$$\left[-\frac{d}{d\eta}(1 - \eta^2)\frac{d}{d\eta} + \frac{m^2}{1 - \eta^2}\right] P_l^m(\eta) = l(l + 1)P_l^m(\eta). \quad (2.18)$$

Notemos que los primeros dos términos de la izquierda de la ec.(2.17) corresponden al operador diferencial de la ecuación de Legendre (2.18) cuyas soluciones son los polinomios asociados de Legendre P_l^m los cuales forman una base completa. Por lo que se propone como solución para la ecuación (2.17) una combinación lineal de la forma:

$$\Delta(\eta) = \sum_l c_l |lm\rangle \quad (2.19)$$

con

$$|lm\rangle = \sqrt{\frac{(2l + 1)(l - m)!}{2(l + m)!}} P_l^m(\eta). \quad (2.20)$$

Con esta base se construye y diagonaliza la matriz asociada al operador en η en la ec.(2.17), para obtener la constante $-K$ y sustituirla en (2.16). Recordemos la siguiente relación de recurrencia:

$$P_l^m(\eta) = \frac{2l-1}{l-1}\eta P_{l-1}^m(\eta) - \frac{l+m-1}{l-m}P_{l-2}^m(\eta) \quad (2.21)$$

que es de gran utilidad para calcular los siguientes términos de (2.17)

$$\begin{aligned} \eta|lm \rangle &= \sqrt{\frac{(l-m)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)}}|l+1m \rangle + \\ &\sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{2l-1}}2l+1|l-1m \rangle, \\ \eta^2|lm \rangle &= \frac{1}{2l+3}\sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)(l-m-1)(l-m+2)}{(2l+5)(2l+1)}}|l+2m \rangle + \\ &\frac{(l+m)(l-m)(2l+3)+(l-1)(l+m+1)(2l-1)}{(2l+1)(2l+5)(2l-1)}|lm \rangle \\ &+ \frac{1}{2l+1}\sqrt{\frac{(l-m)(l-m+1)(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-3)}}|l-2m \rangle \end{aligned} \quad (2.22)$$

con esto podemos generar los elementos de la matriz a diagonalizar:

$$\begin{aligned} \langle l'm| \left[-\frac{d}{d\eta}(1-\eta^2)\frac{d}{d\eta} + \frac{m^2}{1-\eta^2} \right] |lm \rangle + \langle l'm| [\rho(Z_a - Z_b)\eta - p^2\eta^2] |lm \rangle = \\ l(l+1)\delta_{l',l} + \rho(Z_a - Z_b) \left[\sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)}}\delta_{l',l+1} + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}}\delta_{l',l-1} \right] \\ -p^2 \left[\frac{1}{2l+3}\sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+5)(2l+1)}}\delta_{l',l+2} \right. \\ \left. + \frac{(l+m)(l-m)(2l+3)+(l-m+1)(l+m+1)(2l-1)}{(2l+1)(2l+3)(2l-1)}\delta_{l',l} + \right. \\ \left. \frac{1}{2l-1}\sqrt{\frac{(l+m)(l-m-1)(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-3)}}\delta_{l',l-2} \right] \end{aligned} \quad (2.24)$$

Si $Z_a = Z_b$ se tiene el caso de moléculas homonucleares y la matriz dada por (2.24) se puede descomponer en dos matrices tridiagonales, una para valores de l par (estados *gerade*) y otra para los impares (estados *ungerade*). Cuando $Z_a \neq Z_b$ se rompe la simetría, por lo que ahora solo tenemos una matriz pentadiagonal y no se puede hacer la misma distinción.

Lo que sigue es calcular el eigenvalor K para resolver la ecuación (2.16) asociada a la coordenada elipsoidal para un valor dado de ρ y W . Por lo que se propone como solución

$$Z(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}m} f(\xi). \quad (2.25)$$

Con esta forma para Z se remueve la singularidad en $\xi = 1$ de la ecuación (2.16). La función $f(\xi)$ debe de satisfacer la siguiente ecuación diferencial:

$$\left[(\xi^2 - 1) \frac{d^2}{d\xi^2} + 2(|m| + 1) + m^2 + K + (Z_a + Z_b)\rho\xi + \frac{\rho^2 W}{4} \xi^2 \right] f(\xi) = 0. \quad (2.26)$$

Bates *et al.* [65] resolvieron este problema para el caso libre utilizando la función de Jaffe [66] para $f(\xi)$, como

$$f(\xi) = e^{-p\xi} (\xi + 1)^\sigma h(\zeta) \quad (2.27)$$

con $p^2 > 0$ [ver ec. (2.9)] de tal forma que el término en la exponencial decrezca rápidamente y

$$\sigma = \frac{(Z_a + Z_b)}{2p} - (|m| + 1). \quad (2.28)$$

La función $h(\zeta)$ tienen como argumento la variable:

$$\zeta = \frac{\xi - 1}{\xi + 1}. \quad (2.29)$$

De manera que $h(\zeta)$ satisface la siguiente ecuación diferencial:

$$\left[\zeta(1 - \zeta^2) \frac{d^2}{d\zeta^2} + [(2\sigma + 1 - |m|)\zeta^2 + (2\sigma - 4p - 2)\zeta + (|m| + 1)] \frac{d}{d\zeta} + [\sigma(\sigma + |m|)\zeta + \sigma(1 + 2p) + |m|(|m| + \sigma + 1) + K - p^2] \right] h(\zeta) \quad (2.30)$$

cuya solución se propone como una serie en potencias de ζ

$$h(\zeta) = \sum_{s=0} b_s \zeta^s. \quad (2.31)$$

Sustituyendo $h(\zeta)$ en la ec. (2.30) tenemos:

$$\sum_{s=0} s(s+|m|)b_s\zeta^{s-1} - \sum_{s=0} [2s^2 - (2\sigma - 4p)s - (|m| + 1)(|m| + \sigma - 2p\sigma - (K - p^2))] b_s\zeta^s + \sum_{s=0} (2 - \sigma)(s - \sigma - |m|)b_s\zeta^{s+1} = 0. \quad (2.32)$$

Fácilmente de la expresión anterior podemos obtener la siguiente relación de recurrencia de tres términos:

$$\alpha_n d_{n+1} - \beta_n b_n + \gamma_n b_{n-1} = 0, \quad (2.33)$$

donde

$$\alpha_s = (s+1)(s+m+1), \quad (2.34)$$

$$\beta_s = 2s^2 + (4p - 2\sigma)s - K - 2p\sigma - (m+1)(m+\sigma), \quad (2.35)$$

$$\gamma_s = (s-1-\sigma)(s-1-\sigma-m), \quad (2.36)$$

con $b_0 = 1$. Esta solución es solo válida para energías negativas, por lo cual, para el caso confinado no es la más adecuada. En el caso confinado la energía puede tomar valores mayores que cero, por lo tanto, se necesita una solución que sea válida para cualquier valor de la energía W .

Para tener una solución válida para cualquier valor de W , reemplacemos directamente $f(\xi)$ por $g(\zeta)$ en (2.25) con ζ dada por la ecuación (2.29), con lo que ahora tenemos una ecuación diferencial para $g(\zeta)$:

$$\left[(\zeta(1-\zeta))^4 \frac{d^2}{d\zeta^2} + [(|m|-1)\zeta + (|m|+1)] (1-\zeta)^3 \frac{d}{d\zeta} + [(m^2 + |m| + K)(1-\zeta)^2 + \frac{\rho^2 W}{4}(1+\zeta)^2 + (Z_a + Z_b)(1-\zeta)^2 \rho] \right] g(\zeta) = 0. \quad (2.37)$$

Nuevamente, se propone a $g(\zeta)$ como una serie en potencias de ζ como:

$$g(\zeta) = \sum_{s=0} d_s \zeta^s, \quad (2.38)$$

con lo que llegamos a la siguiente expresión

$$\sum_{s=0} [s(s - |m|)d_s \zeta^{s-3} + s [s(2|m| - 4s) + (|m| + m^2 + K) + \frac{\rho^2 W}{4} - (Z_a + Z_b)\rho] d_s \zeta^{s+2} + \left[6s^2 - 2(m^2 + |m| + K) + 2\frac{\rho^2 W}{4} \right] d_s \zeta^{s+1} + \left[-s(4s + 2|m|) + (m^2 + |m| + K) + \frac{\rho^2 W}{4} + (Z_a + Z_b)\rho \right] d_s \zeta^s + s(s + |m|)d_s \zeta_{s-1}] = 0. \quad (2.39)$$

De aquí podemos obtener la siguiente relación de recurrencia de cinco términos:

$$\alpha_N d_{N-1} + \beta'_N d_N + \gamma'_N d_{N-1} + \delta_N d_{N-2} + \epsilon_N d_{N-3} = 0, \quad (2.41)$$

donde α_N esta dada por(2.34) y

$$\beta'_N = -N(4N + 2|m|) + (|m| + m^2 + K) + \frac{\rho W}{4} + (Z_a + Z_b)\rho, \quad (2.42)$$

$$\gamma'_N = 6(N - 1)^2 - 2(|m| + m^2 + K) + 2\frac{\rho^2 W}{4}, \quad (2.43)$$

$$\delta_N = (N - 2)(-4N + 8 + 2|m|) + |m| + m^2 - K + \frac{\rho W}{4} - (Z_a + Z_b)\rho, \quad (2.44)$$

$$\epsilon_N = (N - 3)(N - 3 - |m|), \quad (2.45)$$

con $d_0 = 1$. Ahora podemos construir la solución dada por (2.25) y que debe de satisfacer la condición de frontera dada por (2.12), lo que implica que:

$$g(\zeta_0) = 0. \quad (2.46)$$

De esta forma se tiene un solución para cualquier valor de la energía.

Antes de discutir la estrategia numérica de solución, es conveniente analizar algunas propiedades de simetría de la solución para el caso particular en que $Z_a = Z_b$. En este caso, la solución tiene la forma general siguiente:

$$\Psi(\xi, \eta, \phi) = C\Delta(\eta)Z(\xi)e^{im\phi}/\sqrt{2\pi}. \quad (2.47)$$

Una inversión sobre el eje z con respecto al origen puede producir o no un cambio de signo de la función de onda. Cuando no hay un cambio se dice que la función de onda corresponde a un estado ligante y se denota por el subíndice g (*gerade*) y cuando hay un cambio se dice que corresponde a un estado antiligante y se indica con el subíndice u (*ungerade*).

Cuando se produce un cambio de signo en la función de onda, esto se puede ver como una reflexión, (lo cual implica cambiar a η por $-\eta$) y una rotación en $\phi' = \phi + \pi$. Por lo que, cuando el número cuántico m es impar el término $e^{im\phi}$ se ve multiplicado por un factor (-1) y si m es par dicho término no se altera. Esto implica que, la paridad de la función $\Delta(\eta)$ no siempre define a los estados u y g sino también el término correspondiente a la solución en la parte azimutal. Como ejemplos en que $\Delta(\eta)$ es par están los estados $\sigma_g, \pi_u, \delta_g\dots$ y para $\Delta(\eta)$ impar los estados $\sigma_u, \pi_g, \delta_u\dots$ [69].

Ahora discutamos la estrategia seguida por Ley-Koo *et al.* [45] para obtener valores numéricos, ya que no es la usual. Primeramente observemos de las relaciones de recurrencia dadas por las ecuaciones (2.42)-(2.45) que para poder construir los coeficientes de la expansión (2.38) es necesario elegir las cargas nucleares (Z_a, Z_b), definir el estado mediante el número cuántico “ m ”, así como asignar un valor a la distancia internuclear (ρ) y a la energía electrónica (W). Dada una distancia internuclear fija, se asigna un valor a la energía próximo a la de la molécula libre, lo cual determina un valor de ξ_0 compatible con este valor de la energía. Este procedimiento se repite para valores de la energía mayores, tantos como se desee, para los cuales se obtienen los correspondientes valores de ξ_0 . Esta información es también necesaria para obtener el eigenvalor K al diagonalizar la matriz asociada a la ecuación (2.24), lo cual permite obtener en definitiva los mencionados coeficientes de expansión. En el proceso de diagonalización de la matriz cuyos elementos están dados por la ecuación (2.24), los eigenvectores correspondientes a cada eigenvalor K constituyen los coeficientes de expansión para la función $\Delta(\eta)$ dada por la ecuación (2.18). El orden de eigenvalores obtenidos (y correspondientes eigenvectores) se asigna de la siguiente manera. El primer eigenvalor define los estados con simetría s , el segundo los de

simetría p y así sucesivamente. En general la matriz a diagonalizar, cuyos elementos están dados por la ecuación (2.24), requirió a lo sumo de 20 elementos para obtener una precisión de 10^{-9} en el valor de los eigenvalores y eigenvectores (ver Apéndice A).

Una vez que se ha asignado el valor de m (estados $\sigma, \pi, \delta, \dots$) y K (tipo s, p, d, \dots) para definir estados con una simetría específica ($s\sigma_g, p\pi_u, \dots$), la solución consistente con la condición de confinamiento dada por la ecuación (2.46) corresponde a encontrar el valor de ξ_0 para el cual se satisface esta condición. Notemos que, por virtud de la relación (2.38), la ecuación (2.25) tiene n -raíces (ξ_{0i}) de las cuales, la primera raíz real define el valor de ξ_0 para el estado más bajo, la segunda para siguiente estado, etc. Para la simetría elegida. En general se requiere de un máximo de 100 términos en la expansión dada por la ecuación (2.38) para garantizar convergencia con una precisión de 10^{-9} en el valor de la función $g(\zeta)$ (ver Apéndice A). De esta manera es posible construir una tabla de energías versus cajas esferoidales definidas por ξ_0 para una distancia internuclear dada y para cada estado.

Empleando la estrategia discutida anteriormente, se reprodujeron algunos de los resultados reportados por Ley-Koo *et al.* [45] y se generaron nuevos resultados para los sistemas H_2^+ , HeH^{++} , átomo de hidrógeno y para un electrón, todos ellos confinados en una cavidad esferoidal prolata impenetrable. Todo esto, con el fin de contar con la metodología de solución exacta del problema de Schrödinger correspondiente para su uso en el tratamiento de la molécula de hidrógeno, como se verá en el Capítulo 5. A continuación presentamos los resultados para los sistemas monoeléctricos mencionados.

2.2.1. Ion molecular H_2^+

El ion molecular de hidrógeno se caracteriza por las cargas nucleares $Z_a = Z_b = 1$. Empleando la estrategia propuesta por Ley-Koo *et al.* [45] previamente mostrada, se construyó la tabla 2.1 en la cual se muestran valores numéricos que reflejan el com-

portamiento de la energía electrónica (W) en función de ξ_0 para el estado base y los tres primeros estados excitados $2p\sigma_u$, $2s\sigma_g$ y $2p\pi_u$.

Tabla 2.1: Energía electrónica (Rydbergs) para el estado base y los tres estados excitados más bajos para el ion molecular H_2^+ confinado en cavidades esféricas prolatas con diferente tamaño y excentricidad ($1/\xi_0$) para las distancias internucleares $\rho=1, 2, 3$.

$W(e^2/2a_0)$	$\xi_0(1s\sigma_g)$	$\xi_0(2s\sigma_g)$	$\xi_0(2p\sigma_u)$	$\xi_0(2p\pi_u)$
$\rho = 1$				
-2.903	8.9852			
-2.9	7.6720			
-2.0	3.3867			
-1.5	3.0571			
-1.0	2.8376		7.7637	
-0.5	2.6752	8.8522	5.4080	6.6515
-0.05	2.5593	7.3160	4.6599	5.5302
0.05	2.5364	7.1035	4.5418	5.3672
1.0	2.3562	5.8515	3.7961	4.3921
1.5	2.2813	5.4575	3.5498	4.0850
2.0	2.2160	5.1493	3.3551	3.8461
3.0	2.1070	4.6871	3.0620	3.4913
4.0	2.0188	4.3488	2.8478	3.2350
5.0	1.9455	4.0855	2.6820	3.0379
$\rho = 2$				
-2.205	5.6919			
-2.2	4.4467			
-0.7	1.9019	7.8450	2.6860	4.5798
-0.55	1.8637	5.7152	2.5610	3.9732
-0.05	1.7606	4.2930	2.2838	3.1410
0.05	1.7433	4.1527	2.2435	3.0461
1.0	1.6149	3.3722	1.9782	2.5030
2.0	1.5229	2.9586	1.8140	2.2139
3.0	1.4555	2.6934	1.7025	2.0315
4.0	1.4035	2.5027	1.6201	1.9025
5.0	1.3621	2.3564	1.5557	1.8051
$\rho = 3$				
-1.82	3.7656			
-1.8	2.9585			
-1.4	1.9509		4.0986	
-1.0	1.7342		2.1522	
-0.05	1.5032	3.2645	1.7160	2.3886
0.05	1.4878	3.1485	1.6925	2.3148
1.0	1.3781	2.5329	1.5354	1.9124
2.0	1.3052	2.2217	1.4361	1.7102
3.0	1.2551	2.0273	1.3680	1.5868
4.0	1.2186	1.8907	1.3175	1.5019
5.0	1.1908	1.7882	1.2781	1.4392

En la tabla 2.1 aparecen reproducidos los valores de W reportados en la referencia [45] para $\rho = 2$ con la finalidad de calibrar los programas empleados. Adicionalmente, se presentan resultados no reportados previamente para otras distancias internucleares como $\rho = 1$ y 3. De esta tabla podemos observar el efecto que tienen

sobre la energía y forma de la cavidad de confinamiento los cambios en la distancia internuclear. Sabiendo que el producto $\rho\xi_0$ proporciona el valor del eje mayor de la cavidad y que la excentricidad está dada por $1/\xi_0$, observamos que para distancias internucleares más pequeñas ($\rho = 1$) se requieren cavidades más pequeñas y menos excéntricas para proporcionar los mismos valores de energía (ver *v. g.* en el rango $W > -0.05$ Rydbergs).

En la figura 2.2 se muestra el comportamiento de la energía electrónica del estado base y los dos primeros estados excitados $2p\sigma_u$ y $2s\sigma_g$, del ion molecular H_2^+ confinado en una cavidad esferoidal prolata para las distintas distancias internucleares $\rho = 1, 2, 3$ mencionadas anteriormente. Observamos que la curva más energética corresponde a la cavidad con la distancia internuclear ρ más pequeña y que la separación entre los diferentes estados electrónicos aumenta conforme la distancia internuclear disminuye. Esto sugiere que las transiciones electrónicas permitidas serán más energéticas conforme ρ disminuye, lo cual daría un corrimiento en el espectro óptico de absorción-emisión hacia el azul. Desde luego, este comportamiento está relacionado con el tamaño de la cavidad, cuyo eje mayor está definido por el producto $\rho\xi_0$, aun cuando en este caso el valor cambiante de ξ_0 denote cavidades con diferentes excentricidades.

Notemos también que conforme el tamaño de la cavidad disminuye (valores más pequeños de $\rho\xi_0$) la inversión de niveles energéticos aparece para uno o más estados diferentes. Por ejemplo, los estados $1s\sigma_g$ y $2p\sigma_u$ tienen el primer cruce en $\xi_0 \approx 3$ para $\rho = 1$ y $\rho = 3$. Estos mismos estados tienen un segundo cruce en $\xi_0 \approx 1.75$ para $\rho = 2$ y $\rho = 3$ (figura 2.2). Análogamente hay un cruce entre los estados $1s\sigma_g$ y $2p\sigma_u$ en $\xi_0 \approx 2.75$ para $\rho = 1$ y $\rho = 2$ y se observa un cruce entre los estados $1s\sigma_g$ y $2s\sigma_g$ en $\xi_0 \approx 2.3$ para $\rho = 1$ y $\rho = 3$. Todo esto indica que un cambio en el tamaño y excentricidad de la cavidad puede originar cambios notables en el comportamiento electrónico del sistema en este caso. Es interesante observar que no se dan cruces entre estados excitados, debido a su mayor sensibilidad al tamaño y excentricidad de la cavidad.

Los resultados obtenidos hasta ahora indican que es posible modificar la separación y ordenamiento de niveles electrónicos mediante el confinamiento. En la práctica sería deseable poder tener control sobre la forma y tamaño de la cavidad para establecer las condiciones óptimas en este fenómeno para aplicaciones. Sin embargo, el tratamiento exacto que se ha seguido no permite desacoplar las posiciones nucleares de los focos y esto constituye una seria limitante para un análisis completo.

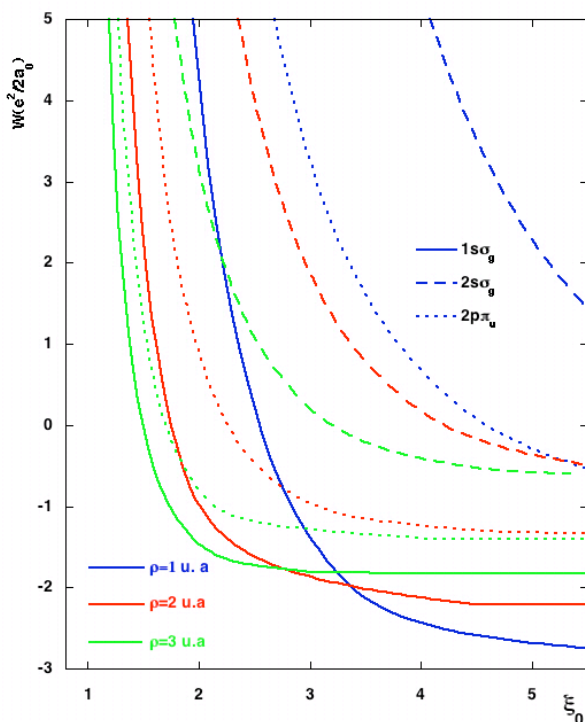


Figura 2.2: Comportamiento de la energía electrónica (Rydbers) para el estado base $1s\sigma_g$, los estados excitados $2p\sigma_g$ y $2s\sigma_u$ del ion H_2^+ confinado en una cavidad esferoideal prolata, para distintos valores de la distancia internuclear ρ . Para cada estado la curva más energética es para $\rho = 1$, después sigue la asociada a $\rho = 2$ y la que tiene menor energía para $\rho = 3$.

2.2.2. Ion molecular HeH^{++} .

En esta sección analizaremos el caso heteronuclear HeH^{++} . Primero fijaremos las cargas nucleares, $Z_a = 2$ y $Z_b = 1$ y empleando la estrategia discutida anteriormente

construimos la tabla 2.2 la cual muestra el comportamiento de la energía electrónica en función de ξ_0 para el estado base y los tres primeros estados excitados para tres distintas distancias internucleares $\rho = 1, 2, 3$.

Tabla 2.2: Energía electrónica (Rydbergs) en unidades atómicas para el estado base y los tres estados excitados mas bajos del ion molecular HeH^{++} para distintas distancias internucleares $\rho = 1, 2, 3$, confinado en cavidades esferoidales prolatas con diferentes tamaños y excentricidades.

$W(e^2/2a_0)$	$\xi_0(1s\sigma)$	$\xi_0(2s\sigma)$	$\xi_0(2p\sigma)$	$\xi_0(2p\pi)$
$\rho = 1$				
-6.05	5.0904			
-6.0	4.3623			
-5.0	2.8483			
-3.0	2.2958			
-1.0	2.0523	6.1193	3.4204	4.5575
-0.5	2.0085	5.5105	3.1954	4.1303
-0.05	1.9729	5.1429	3.0385	3.8597
0.05	1.9654	5.0749	3.0078	3.8088
1.0	1.9006	4.5753	2.7697	3.4315
1.5	1.8706	4.3820	2.6722	3.2844
2.0	1.8428	4.2184	2.5880	3.1600
3.0	1.7930	3.9532	2.4486	2.9590
4.0	1.7494	3.7441	2.3368	2.8016
5.0	1.7109	3.5726	2.2445	2.6735
$\rho = 2$				
-5.024	4.1338			
-5.02	3.4820			
-1.4	1.5423	4.6344	2.0322	3.2220
-1.0	1.5143	3.7884	1.9231	2.7918
-0.5	1.4833	3.3475	1.8225	2.5030
0.5	1.4313	2.8960	1.6855	2.1851
1.0	1.4091	2.7515	1.6358	2.0822
2.0	1.3704	2.5364	1.5582	1.9306
3.0	1.3379	2.3790	1.4998	1.8219
4.0	1.3101	2.2560	1.4538	1.7388
5.0	1.2861	2.1559	1.4162	1.6725
$\rho = 3$				
-4.67089	4.0564			
-4.67	2.9435			
-3.0	1.4906			
-1.0	1.3399	2.9753	1.5862	2.2445
-0.5	1.3153	2.6015	1.5007	1.9917
0.5	1.2735	2.2486	1.3943	1.7407
1.0	1.2554	2.1379	1.3585	1.6638
2.0	1.2238	1.9731	1.3057	1.5536
3.0	1.1976	1.8529	1.2681	1.4769
4.0	1.1759	1.7601	1.2392	1.4197
5.0	1.1580	1.6859	1.2158	1.3751

En la tabla 2.2 se muestran valores de W reportados en la Ref. [45] para $\rho = 2$,

con el fin de calibrar los programas empleados en este trabajo. Después de esta verificación realizamos cálculos adicionales, no reportados por los autores antes mencionados, para $\rho = 1$ y $\rho = 3$ los cuales se muestran en esta tabla 2.2.

En la figura 2.3 se muestra el comportamiento de la energía electrónica del estado base y los dos primeros estados excitados $2s\sigma$ y $2p\sigma$ del ion HeH^{++} en función de ξ_0 . Se compara el comportamiento para tres distintos valores de la distancia internuclear $\rho = 1, 2, 3$. Al igual que en el caso del ión molecular de hidrógeno se observa que, la curva más energética corresponde a cavidades con distancias internucleares ρ más pequeñas y la separación entre estados es más grande en comparación con las otras distancias internucleares. En este caso, en contraste con el ion H_2^+ , observamos varios cruces entre las curvas de energía tanto para el estado base como los estados excitados para los diferentes valores de ρ . Este comportamiento puede ser debido al rompimiento de simetría por las cargas nucleares diferentes y presenta una mayor variedad de posibilidades en cuanto al control de propiedades electrónicas y ópticas. Esto es particularmente notorio para el caso en que las distancias internucleares son menores (*v. g.* $\rho = 1$). Notemos que las curvas de evolución energética mostradas en esta figura corresponden a diferentes tamaños de cavidad (dados por el eje mayor $\rho\xi_0$) y simetrías (dadas por la excentricidad $1/\xi_0$). Esto, debido a que en este tratamiento no es posible desacoplar las posiciones nucleares de los focos de la cavidad. Sin embargo, aún con esta restricción, de las curvas mostradas podemos estimar el tamaño y simetría de cavidad para el cual aparece una inversión de niveles, dada una distancia internuclear. Por ejemplo, para $\xi_0 \approx 2.1$ los estados $2p\sigma$ y $1s\sigma$ para los tres valores de ρ se invierten. Un segundo cruce entre estos estado se observa en $\xi_0 \approx 1.5$ para valores de $\rho = 2$ y $\rho = 3$ de esta manera se puede hacer el análisis para el cruce de otros estados.

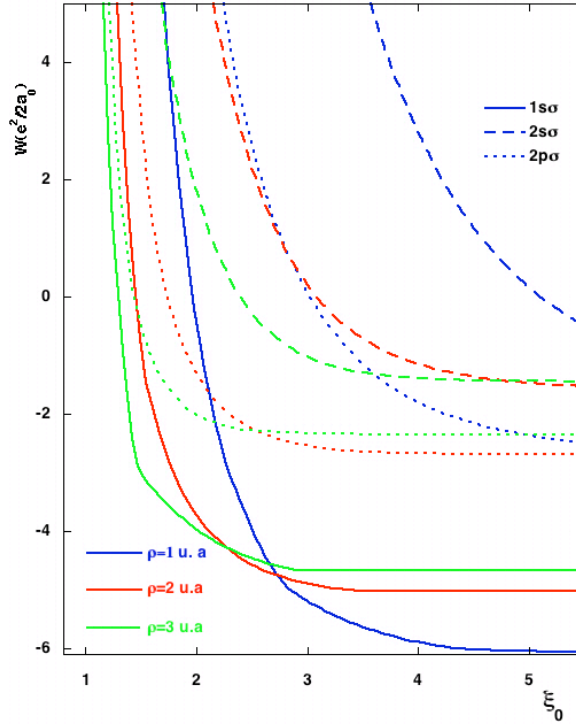


Figura 2.3: En esta gráfica se muestra la energía en Rydbergs del estado base $1s\sigma$, los estados excitados $2p\sigma$ y $2s\sigma$ del ion HeH^{++} confinado en cavidades esferoidales prolatas, para distintos valores de la distancia internuclear ρ . Para cada estado la curva más energética corresponde a $\rho = 1$, después sigue la asociada a $\rho = 2$ y la que tiene menor energía es para $\rho = 3$.

2.2.3. Átomo de Hidrógeno.

Siguiendo el mismo tratamiento propuesto por Ley-Koo *et al.*[45] podemos analizar el caso del átomo de hidrógeno confinado en una cavidad esferoidal prolata, con $Z_a = 0$ y $Z_b = 1$. En la tabla 2.3 se muestra el comportamiento cuantitativo de la energía electrónica de este sistema para el estado base y los tres primeros estados excitados ($2s\sigma$, $2p\sigma$ y $2p\pi$), considerando la posición nuclear en uno de los focos para tres distintas distancias interfocales $\rho = 1, 2$ y 3 . Esto complementa los cálculos reportados en la referencia [45] para las distancias interfocales $\rho = 1$ y 3 . Los resultados de este cálculo para la evolución de la energía en función de ξ_0 se muestran gráficamente en las figuras 2.4(a)-2.4(c) para las tres distancias interfocales mencionadas.

Tabla 2.3: Energía electrónica en Rydbergs para el estado base y los tres estados excitados más bajos del átomo de hidrógeno confinado en cavidades esferoidales prolatas de diferente tamaño y excentricidad con distancias interfocales $\rho=1, 2, 3$.

$W(e^2/2a_0)$	$\xi_0(1s\sigma)$	$\xi_0(2s\sigma)$	$\xi_0(2p\sigma)$	$\xi_0(2p\pi)$
$\rho = 1$				
-0.999999	21.7086			
-0.999	12.6409			
-0.99	9.9681			
-0.98	8.8733			
-0.9	6.7609			
-0.8	5.8586			
-0.7	5.3426			
-0.4	4.4959			
-0.2	4.1623	17.7751	15.2692	15.4225
-0.05	3.9690	13.1968	10.7847	10.9423
0.5	3.4805	9.2099	7.07809	7.2412
0.65	3.3836	8.7078	6.6344	6.7983
1.0	3.1935	7.8395	5.8823	6.0477
1.5	2.9826	7.0029	5.1768	5.3435
4.3	2.3542	4.9524	3.5324	3.7004
$\rho = 2$				
-0.99999733	10.0			
-0.9999	7.9300			
-0.99	5.1423			
-0.987496	5.0			
-0.95				
-0.85	3.3931			
-0.75	3.0696			
-0.720409	3.0			
-0.45	2.5918			
-0.25	2.4142			
0.05	2.2298	6.1944	4.7256	4.9944
0.642647	2.0	4.6039	3.3003	3.5627
0.65	1.9978	4.5928	3.2908	3.5531
4.276409	1.5	2.7132	1.8598	2.0647
$\rho = 3$				
-0.99999	6.3907			
-0.999	4.6100			
-0.99	3.6664			
-0.95	3.3734			
-0.9	2.6850			
-0.8	2.3927			
-0.7	2.2259			
-0.4	1.9525			
-0.2	1.8446	6.2827	4.9984	5.3333
-0.05	1.7819	4.7649	3.5527	3.8632
0.5	1.6228	3.4387	2.3630	2.6659
0.65	1.5910	3.2705	2.2296	2.5247
1.0	1.5284	2.9783	2.0098	2.2873
1.5	1.4589	2.6945	1.8131	2.0673
4.3	1.2577	1.9909	1.4054	1.5730

De la figura 2.4(a), para la distancia interfocal más pequeña ($\rho=1$), observamos que

para valores grandes de ξ_0 (excentricidades pequeñas) los estados $2s\sigma$, $2p\sigma$ y $2p\pi$ están degenerados, lo cual corresponde a una simetría esférica de la cavidad.

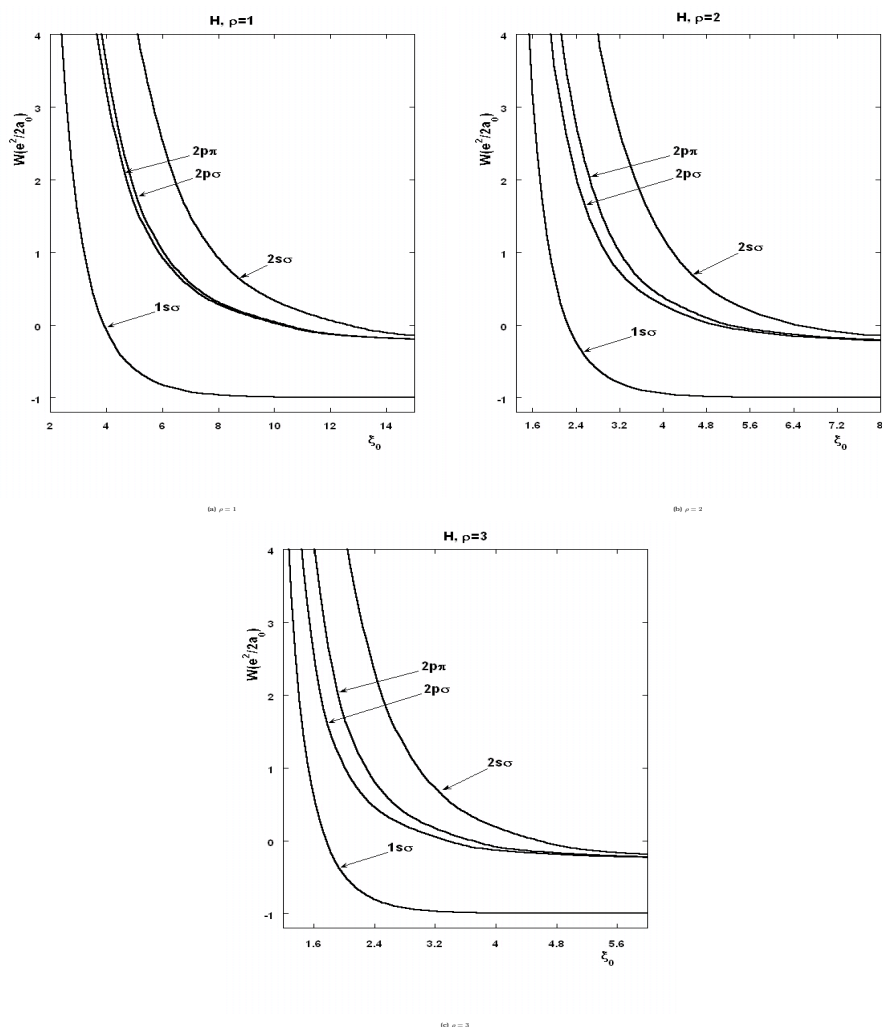


Figura 2.4: Comportamiento de la energía electrónica (Rydbers) para el estado base $1s\sigma$, los estados excitados $2p\sigma$ y $2s\sigma$ y $2p\pi$ del átomo de hidrógeno confinado en una cavidad esferoidal prolata en función de ξ_0 , para distintos valores de la distancia internuclear ρ .

Conforme ξ_0 disminuye, (aumenta la excentricidad de la cavidad) la degeneración de estos estados se rompe. Esto se acentúa más para valores mayores de la distancia interfocal, como puede observarse de las figuras 2.4(b) y 2.4(c). Este comportamiento es claro ejemplo de la importancia del confinamiento y la forma de la cavidad. Por una parte, el confinamiento rompe la degeneración en el número cuántico n (partiendo de

la simetría esférica) y debido a la forma de la cavidad hay un rompimiento adicional asociado a la simetría l .

2.2.4. *Electrón confinado en una cavidad esferoidal prolata.*

Finalmente, como una aplicación adicional del método exacto- no reportada hasta ahora en la literatura- revisaremos el caso de un electrón confinado en una cavidad esferoidal prolata impenetrable. En este caso, tomamos $Z_a = Z_b = 0$ y empleando el método discutido anteriormente, la ecuación de Schrödinger para el electrón confinado es:

$$-\frac{2}{\rho^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi(\xi, \eta, \phi) = E\Psi(\xi, \eta, \phi) \quad (2.48)$$

Nuevamente, esta ecuación se separa en las tres ecuaciones diferenciales para la coordenada hiperboloidal, elipsoidal y azimutal, que tienen la siguiente forma, respectivamente:

$$\left[-\frac{d}{d\eta} (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} + \frac{m^2}{1 - \eta^2} + \frac{\rho^2 E}{4} \eta^2 \right] \Delta(\eta) = -K\Delta(\eta), \quad (2.49)$$

$$\left[-\frac{d}{d\xi} (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - \frac{\rho^2 E}{4} \xi^2 \right] Z(\xi) = KZ(\xi), \quad (2.50)$$

$$\left[\frac{d^2}{d\phi^2} - m^2 \right] \Phi(\phi) = 0, \quad (2.51)$$

con la condición de frontera tal que:

$$\Psi(\xi = \xi_0, \eta, \phi) = 0. \quad (2.52)$$

En las tablas 2.4, 2.5 y 2.6, se muestran las energías y valores de ξ_0 asociados para el estado base y los tres primeros estados excitados de un electrón confinado en una cavidad esferoidal prolata impenetrable con distancias interfocales $\rho = 1, 2, 4$,

respectivamente. Como referencia numérica, se incluyen en las tablas los valores de la constante de separación K correspondientes.

Tabla 2.4: Energía electrónica E (Rydbergs), y las constantes de separación para el estado base $1s\sigma$ y los estados excitados $2s\sigma$, $2p\sigma$ y $2p\pi$ de un electrón en función del tamaño de la cavidad de confinamiento ($\rho\xi_0$) y excentricidad ($1/\xi_0$), con $\rho = 1$.

E	$K(s\sigma)$	$\xi_0(1s\sigma)$	$\xi_0(2s\sigma)$	$K(p\sigma)$	$\xi_0(2p\sigma)$	$K(p\pi)$	$\xi_0(2p\pi)$
0.1	0.00832	19.8954	34.5888	2.01500	27.6654	2.00500	28.4124
0.2	0.01662	14.0743	25.9782	2.02998	20.1685	2.00999	20.1960
0.3	0.02491	11.5006	22.9532	2.04496	16.4459	2.01497	16.4425
0.5	0.04143	8.9233	18.2648	2.07489	12.7258	2.02493	12.7404
1.0	0.08241	6.3364	12.5889	2.14957	9.0092	2.04972	9.0313
1.2	0.09867	5.7941	11.4969	2.17938	8.2283	2.05959	8.2525
1.5	0.12294	5.1955	10.2921	2.22403	7.3652	2.07436	7.3922
1.7	0.13902	4.8886	9.6725	2.25376	6.9218	2.08418	6.9506
2.0	0.16302	4.5184	8.9236	2.29828	6.3864	2.09887	6.4175
2.5	0.20266	4.0584	7.9901	2.37231	5.7194	2.12324	5.7541
3.0	0.24186	3.7204	7.3018	2.44612	5.2277	2.14748	5.2656
4.0	0.31900	3.2491	6.3372	2.59308	4.5389	2.19555	4.5823

Notemos que las ecuaciones (2.49) y (2.50) pueden ser las mismas para distintos valores de E y ρ de tal forma que el producto $\rho^2 E$ sea el mismo y por lo tanto la solución de las posibles combinaciones será la misma, aunque la geometría de la cavidad y la energía no sean las mismas. Esto indica que, en este caso, la energía y la distancia interfocal se escalan de tal forma que la excentricidad ($1/\xi_0$) se mantenga constante. Esto lo podemos observar a partir de las tablas 2.4, 2.5 y 2.6. Por ejemplo, para $\rho = 1$ y $E = 1.2$ (tabla 2.4) el valor de K y ξ_0 coincide con el caso de $\rho = 2$ y $E = 0,3$ (tabla 2.5); lo mismo ocurre para las parejas $\rho = 2$, $E = 1.2$ (tabla 2.5) y $\rho = 4$, $E = 0,3$ (tabla 2.6). Por lo que para estos casos y en este sistema en particular, la solución a la ecuación de Schrödinger es la misma para distintos valores de ρ y E , tal que se cumpla para un conjunto de pares (E_i, ρ_i) y (E_j, ρ_j) en los que $\frac{E_i}{E_j} = \left(\frac{\rho_j}{\rho_i}\right)^2$.

Tabla 2.5: Energía electrónica E (Rydbergs), y las constantes de separación para el estado base $1s\sigma$ y los estados excitados $2s\sigma$, $2p\sigma$ y $2p\pi$ de un electrón en función del tamaño de la cavidad de confinamiento ($\rho\xi_0$) y excentricidad ($1/\xi_0$), con $\rho = 2$.

E	K($s\sigma$)	$\xi_0(1s\sigma)$	$\xi_0(2s\sigma)$	K($p\sigma$)	$\xi_0(2p\sigma)$	K($p\pi$)	$\xi_0(2p\pi)$
0.1	0.03318	9.9682	20.7695	2.05993	14.2288	2.01995	14.2380
0.2	0.06607	7.0724	14.0924	2.11973	10.0675	2.03982	10.0873
0.3	0.09867	5.7941	11.9969	2.17938	8.2283	2.05959	8.2525
0.5	0.16302	4.5184	8.9236	2.29828	6.3864	2.09887	6.4175
1.0	0.31900	3.2491	6.3372	2.59308	4.5389	2.19555	4.5823
1.2	0.37950	2.9859	5.7952	2.71003	4.1520	2.23362	4.1993
1.5	0.46830	2.6976	5.1970	2.88438	3.7252	2.29011	3.7777
1.7	0.52624	2.5508	4.8903	2.99991	3.5065	2.32737	3.5621
2.0	0.61131	2.3752	4.5207	3.17213	3.2431	2.38266	3.3021
2.5	0.74840	2.1595	4.0615	3.34630	2.9162	2.47325	2.9822
3.0	0.87993	2.0036	3.7243	3.73687	2.6766	2.56198	2.7478
4.0	1.12773	1.7911	3.2548	4.28713	2.3438	2.73411	2.4236

Tabla 2.6: Energía electrónica E (Rydbergs), y las constantes de separación para el estado base $1s\sigma$ y los estados excitados $2s\sigma$, $2p\sigma$ y $2p\pi$ de un electrón en función del tamaño de la cavidad de confinamiento ($\rho\xi_0$) y excentricidad ($1/\xi_0$), con $\rho = 4$.

E	K($s\sigma$)	$\xi_0(1s\sigma)$	$\xi_0(2s\sigma)$	K($p\sigma$)	$\xi_0(2p\sigma)$	K($p\pi$)	$\xi_0(2p\pi)$
0.1	0.13099	5.0348	9.9677	2.23890	7.1331	2.07928	7.1609
0.2	0.25741	3.6084	7.0730	2.47558	5.0643	2.15714	5.1033
0.3	0.37950	2.9859	5.7952	2.71003	4.1520	2.23362	4.1993
0.5	0.61131	2.3752	4.5207	2.17213	3.2431	2.38266	3.3029
1.0	1.12773	1.7911	3.2548	4.28713	2.3438	2.73411	2.4236
1.2	1.31277	1.6760	2.9930	4.71684	2.1590	2.86706	2.2444
1.5	1.57116	1.5537	2.7067	5.34390	1.9581	3.05900	2.0500
1.7	1.73219	1.4935	2.5613	5.75033	1.8568	3.18240	1.9521
2.0	1.95921	1.4235	2.3876	6.34274	1.7368	3.36118	1.8360
2.5	2.30504	1.3414	2.1749	7.28525	1.5921	3.64390	1.6956
3.0	2.61819	1.2851	2.0214	8.17419	1.4902	3.90979	1.5958
4.0	3.17207	1.2132	1.8129	9.80594	1.3574	4.39959	1.4627

En las figuras 2.5, 2.6 y 2.7 se muestra el comportamiento del estado base y los primeros siete estados excitados, en función de ξ_0 . Notemos que para $\rho = 1$ y $\rho = 2$ (figuras 2.5 y 2.6) prácticamente solo se pueden distinguir cuatro estados excitados debido a que la cavidad es casi una esfera en el rango de valores de ξ_0 mostrados. En estos casos, los estados permanecen prácticamente degenerados. Para el caso de $\rho = 4$ los siete estados se distinguen más claramente como se muestra en la figura 2.7,

debido la cavidad es más excéntrica, indicada por el rango de valores de ξ_0 mostrado, lo cual tiene un efecto importante en el rompimiento de la degeneración de dichos estados.

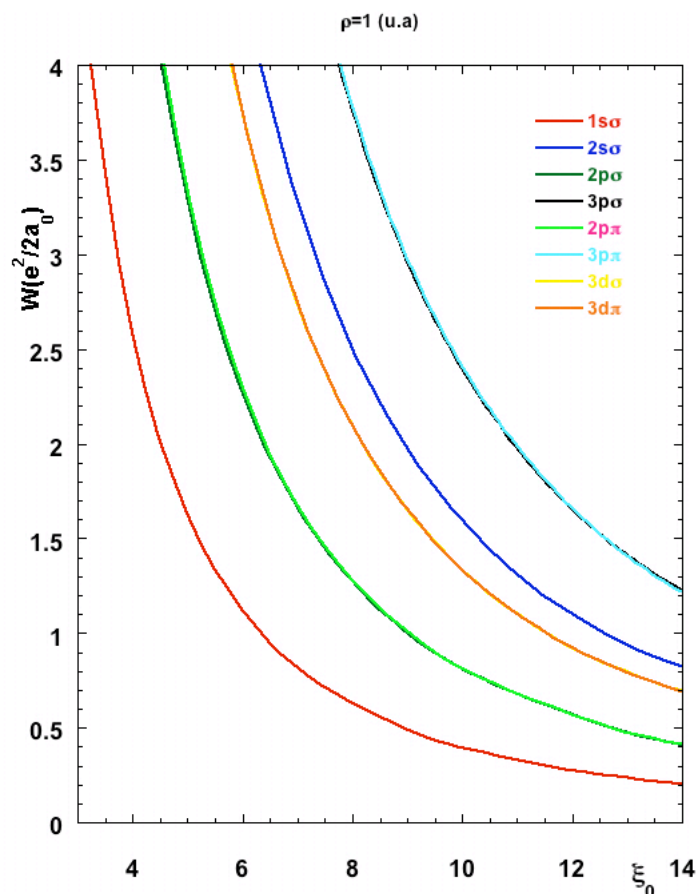


Figura 2.5: Energía electrónica (Rydbergs) del estado base y primeros estados excitados de un electrón confinado en una caja esferoidal prolata en función del tamaño ($\rho\xi_0$) y excentricidad ($1/\xi_0$) para $\rho = 1$.

El comportamiento observado para $\rho = 1$ y $\rho = 2$ es de esperarse debido a que cuando ρ es muy pequeño y ξ es grande la constante de separación K se aproxima a $-l(l+1)$ y bajo estas condiciones la ecuación (2.50) tiende a la ecuación esférica de Bessel. Esto se puede ver gráficamente en la figura 2.8. En esta figura se compara la evolución energética (para el estado base y tres primeros estados excitados) de un electrón atrapado en una cavidad esferoidal prolata con el caso en que la cavidad es esférica de radio $\frac{\rho}{2}\sqrt{\xi_0 - 1}$, donde ρ es la distancia interfocal de la primera. En este ca-

so se considera $\rho = 1$. Los resultados muestran diferencias de menos del 1% para ξ_0 grandes y diferencias del orden de 8% para ξ_0 pequeñas con respecto al caso esférico, pero si disminuimos la distancia interfocal las diferencias también disminuyen.

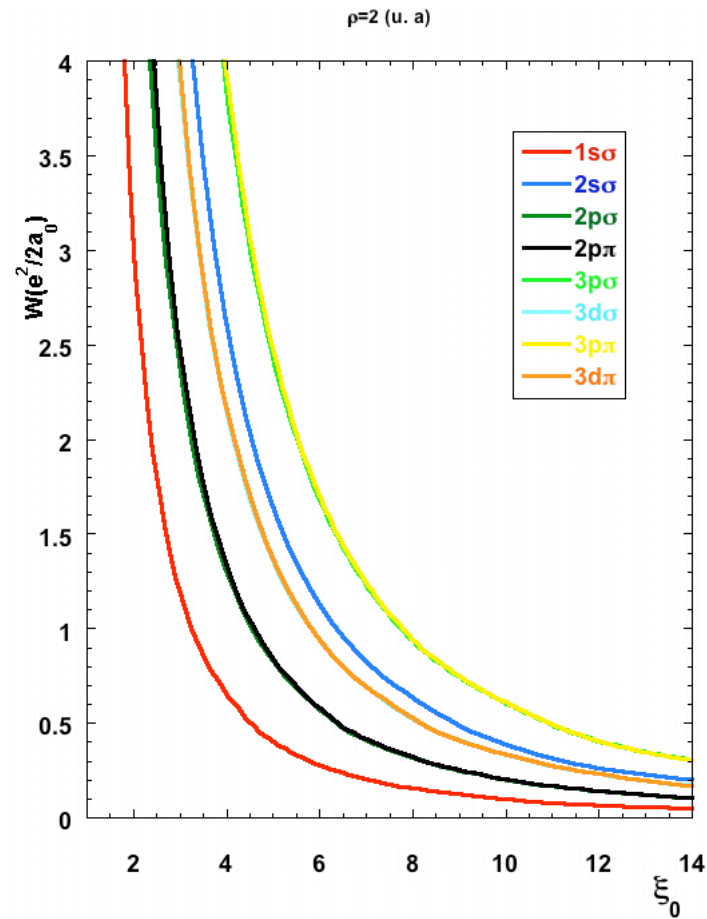


Figura 2.6: Energía electrónica del estado base y primeros estados excitados de un electrón confinado en una caja esferoïdal prolata en función del tamaño ($\rho\xi_0$) y excentricidad ($1/\xi_0$) para $\rho = 2$.

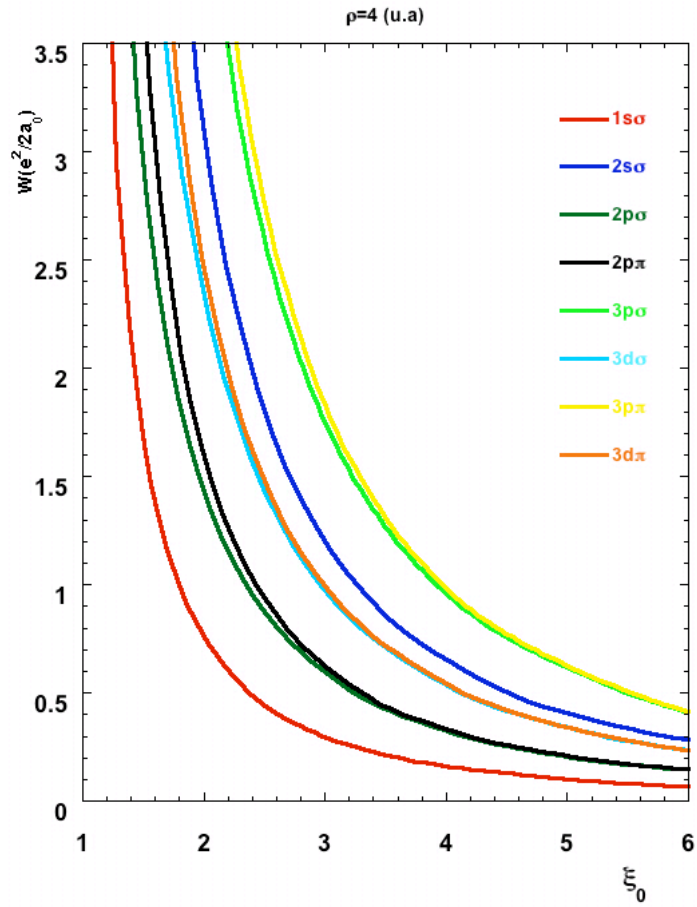


Figura 2.7: Energía electrónica del estado base y primeros estados excitados de un electrón confinado en una caja esferoidal prolata en función del tamaño ($\rho\xi_0$) y excentricidad ($1/\xi_0$) para $\rho = 4$.

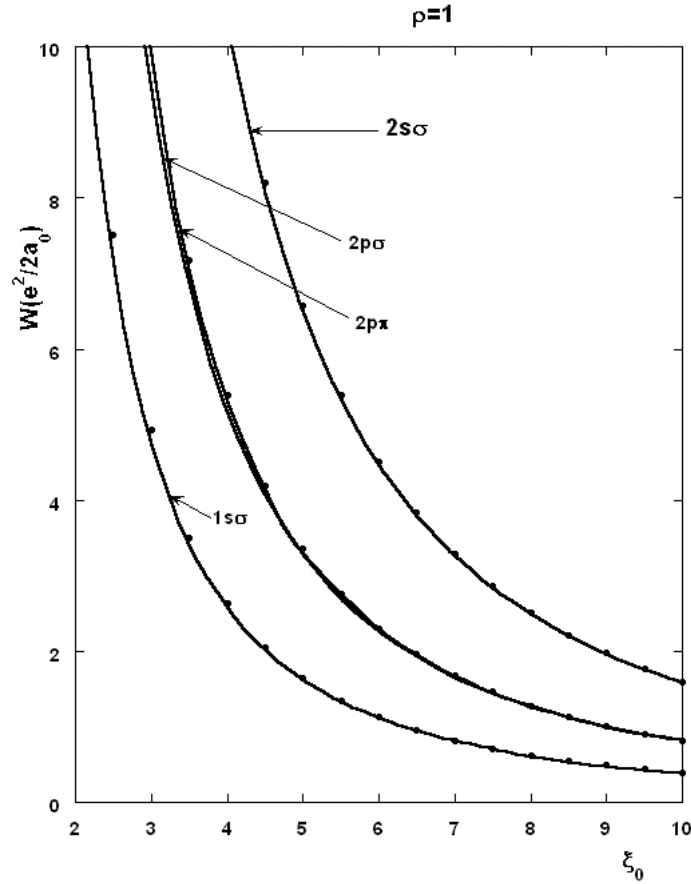


Figura 2.8: Se muestra la evolución del estado base y los tres primeros estados excitados en función de ξ_0 de un electrón confinado en una cavidad esferoidal con distancia interfocal $\rho = 1$. Se compara con el caso de un electrón confinado en una cavidad esférica (círculos llenos).

2.3. Conclusiones.

Hemos discutido la solución exacta para sistemas monoelectrónicos confinados ya que será de gran utilidad para validar y calibrar métodos aproximados que mostraremos posteriormente y servirán como una referencia numérica muy importante. Se presentaron cálculos para $\rho = 1$ y $\rho = 3$ no reportados en la Ref [45] para los iones moleculares confinados HeH^{++} y H_2^+ , y para el átomo de hidrógeno. En particular la solución para el ión H_2^+ será empleada en el estudio de la molécula de hidrógeno.

El método propuesto por Ley-Koo y S. Cruz mismo [45] fue aplicado al caso de un electrón confinado en una cavidad esferoidal prolata impenetrable, obteniéndose las primeras soluciones exactas para este problema. Los resultados para este sistema podrían ser de utilidad en el estudio de propiedades de absorción y emisión de luz por centros de color.

Se mostró que tanto el tamaño como la forma de la cavidad son de gran importancia en el comportamiento de la energía. Esto indica que al tratar el problema en coordenadas esferoidales prolatas se tiene mayor información debido a que podemos variar la forma de la cavidad y se incluye como caso límite el caso esférico. Estos aspectos evidentemente son relevantes para definir las propiedades físicas y químicas de los sistemas confinados. Sin embargo, al mantener las cargas nucleares ancladas en los focos de la cavidad de confinamiento implica un acoplamiento entre la cavidad y el sistema a estudiar. Bajo esta restricción, un cambio en la distancia internuclear afecta el tamaño y forma de la cavidad y por lo tanto no es posible afirmar con certeza como afectan de manera independiente la forma y el tamaño de la cavidad a las propiedades del sistema dentro de ella.

Capítulo 3

Sistemas monoeléctricos confinados en cavidades esferoidales prolatas impenetrables de tamaño y forma controlable y para posiciones nucleares arbitrarias.

3.1. Introducción.

Actualmente existen técnicas sofisticadas para el estudio de sistemas cuánticos confinados complejos como el método de Montecarlo Cuántico [69], métodos *ab initio* [71], de química cuántica y dinámica molecular [72, 73] así como teoría de funcionales de la densidad [74, 75, 76, 77]. Por otra parte, los sistemas confinados monoeléctricos, por su simplicidad, han sido ampliamente estudiados, pero no por esa razón deja de ser importante su estudio, ya que todavía ofrecen una gran cantidad de información sobre los efectos del confinamiento en sistemas cuánticos.

La relativa simplicidad de los sistemas monoeléctricos permite hacer modelos de confinamiento en situaciones cada vez más realistas para el estudio de éstos, de donde se pueden obtener importantes resultados que marcan el camino a seguir en el estudio de sistemas más complejos.

En el capítulo anterior se ha discutido con cierto detalle el tratamiento exacto

para moléculas diatómicas monoeléctricas confinadas por cavidades esféricas prolatas impenetrables, de donde se han derivado características importantes en el comportamiento electrónico para diferentes estados dependiendo de las condiciones de confinamiento. Cabe mencionar que para el caso del ion molecular H_2^+ igualmente confinado existen tratamientos previos aproximados basados en técnicas variacionales [41, 60, 61, 57] y perturbativas [21, 23]. Por otra parte, el átomo de hidrógeno confinado dentro de una cavidad esférica prolata ha sido estudiado sobre los mismos fundamentos [34, 45, 56, 57]. Sin embargo, todos estos trabajos tienen en común la condición de que las cargas nucleares se encuentren en los focos de la cavidad. Esto tiene como implicación que la forma y tamaño de la cavidad dependen de la distancia internuclear. Lo ideal es definir totalmente el tamaño y forma de la cavidad y que no dependa de las características del sistema dentro de ella, de esta forma se pueden estudiar con mayor generalidad los efectos del volumen y forma sobre las propiedades del sistema.

En este capítulo presentamos la primera generalización del estudio de sistemas formados por un electrón confinados dentro de una cavidad esférica prolata con paredes impenetrables en donde la posición de las cargas nucleares se desacopla de los focos de la cavidad [59]. En particular para este estudio consideramos los casos de los iones moleculares H_2^+ ($Z_a = Z_b = 1$), HeH^{++} ($Z_a = 2, Z_b = 1$), H ($Z_a = 1, Z_b = 0$) y el de un electrón ($Z_a = Z_b = 0$). Aquí es conveniente mencionar que, cuando las posiciones nucleares ya no coinciden con los focos, la ecuación de Schrödinger ya no es separable y por tanto no existe solución exacta, por lo que es necesario recurrir a métodos aproximados como el método variacional.

Los principales objetivos de este capítulo son dos:

1) Mostrar que la función de onda variacional tipo LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) propuesta originalmente por Dickinson [78] para el estado base ($1s\sigma_g$) del ion H_2^+ y posteriormente extendida por Weinhold [79] para el estado ex-

citado ($2p\sigma_u$), es una excelente función de onda de prueba para todos los sistemas aquí tratados; obviamente, adaptada correctamente para el caso confinado.

2) Mostrar la utilidad del método variacional y el uso de la función de onda de prueba de Dickinson, para el caso no separable de la ecuación de Schrödinger, cuando las cargas nucleares se encuentran fuera de las posiciones de los focos de la cavidad de confinamiento.

En contraste con trabajos previos, en este capítulo presentamos el estudio de la evolución de la energía de los iones $H_2^+(1s\sigma_g, 2p\sigma_u)$ y $HeH^{++}(1s\sigma)$ confinados dentro de una cavidad esferoidal prolata con paredes impenetrables con las cargas nucleares colocadas en una posición arbitraria a lo largo del eje mayor. En el caso del átomo de hidrógeno (H) los resultados obtenidos también se comparan con los correspondientes cálculos hechos por Kang *et al.* [84], quienes usaron el método variacional y una expansión β -spline para la función de onda de prueba donde la carga nuclear se coloca a una distancia arbitraria d del origen. De igual forma se estudia variacionalmente, empleando la misma representación para la función de onda de prueba, el comportamiento del estado base ($1s\sigma$) de un electrón confinado en una cavidad esferoidal prolata. En el caso molecular, hasta donde conocemos, estos son los primeros resultados en los que se incluye la posibilidad de que las posiciones nucleares se relajen cuando la molécula se encuentra confinada dentro de una cavidad esferoidal prolata impenetrable con geometría fija.

En este trabajo no pretendemos obtener valores de la energía muy precisos, sin embargo, con el fin de calibrar el método empleado aquí, los resultados obtenidos en el caso en que las cargas están en los focos son comparados con los correspondientes cálculos exactos y aproximados disponibles. El buen acuerdo mostrado indica lo adecuado del método y la capacidad de la función de onda de prueba tipo Dickinson propuesta. En este sentido, se presenta una breve discusión sobre la calidad de la función de onda variacional mediante la condición de cúspide de Kato [84]. Esto

sólo fue hecho para el caso del H_2^+ cuando las cargas nucleares están en las posiciones focales, en este caso los resultados variacionales muestran un excelente acuerdo con los cálculos exactos. Mientras que la función de onda exacta satisface siempre la condición cúspide, la función de onda variacional tipo Dickinson solo la satisface en forma aproximada mostrando mayores desviaciones cuando el confinamiento es fuerte. Sin embargo, al comparar el comportamiento cualitativo y cuantitativo de la función variacional con la exacta a lo largo del eje internuclear se observó un buen acuerdo, esto sugiere que la condición de cúspide no siempre es un requisito indispensable para garantizar una buena descripción de la densidad y energía electrónicas.

Este capítulo está organizado como sigue. En la sección 3.2, se presentan los aspectos más relevantes de la teoría del problema. En la sección 3.3, se presentan los resultados generales con una subsección correspondiente a una discusión para cada uno de los diferentes sistemas. Finalmente, en la sección 3.4, se presentan las conclusiones correspondientes.

3.2. Teoría.

Consideremos una molécula diatómica mono-electrónica confinada por una cavidad esferoidal prolata definida por $\xi = \xi_0$ y caracterizada por una distancia interfocal D y eje mayor $C = D\xi_0$. En contraste con trabajos previos, aquí colocamos los núcleos en una posición arbitraria a lo largo del eje mayor de la cavidad de confinamiento, como se muestra en la figura 3.1, con lo que se agrega un grado más de libertad a la molécula. De acuerdo con la figura, las cargas Z_a y Z_b están localizadas a una distancia d_a y d_b a la izquierda y a la derecha del origen, respectivamente. Entonces, el Hamiltoniano para este sistema confinado escrito en unidades atómicas es:

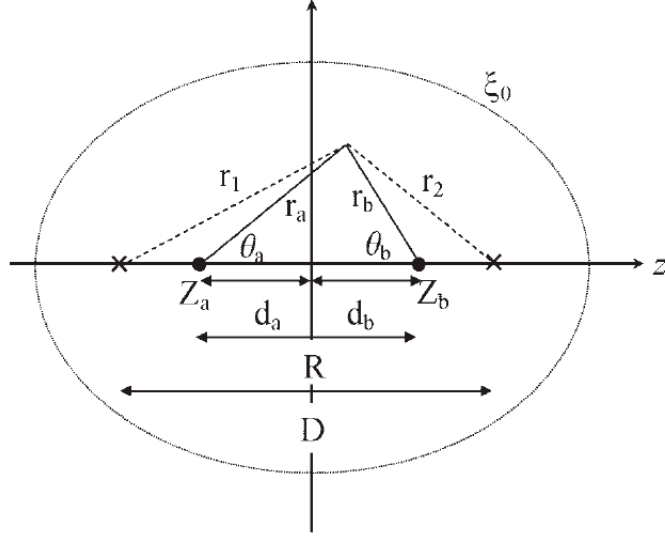


Figura 3.1: Diagramas de la cavidad esferooidal prolata de confinamiento definida por ξ_0 . Las cargas nucleares Z_a y Z_b están colocadas a una distancia del origen d_a y d_b respectivamente. R es la distancia internuclear y D es la distancia interfocal, r_a, r_b son las distancias del electrón a cada uno de los núcleos y r_1, r_2 son las distancias a cada uno de los focos. ϑ_a y ϑ_b son los correspondientes ángulos polares para r_a y r_b relativos a cada uno de los núcleos.

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b} + \frac{Z_a Z_b}{R} + V_c = H_{el} + \frac{Z_a Z_b}{R}, \quad (3.1)$$

donde H_{el} define el Hamiltoniano para la parte electrónica; r_a, r_b denotan las distancias del electrón a cada uno de los núcleos, $R = d_a + d_b$ es la separación internuclear y V_c es el potencial de confinamiento impuesto por la frontera esferooidal (S), la cual en nuestro caso se supone infinita, esto es

$$V_c = \begin{cases} \infty & (r_a, r_b) \in S \\ 0 & (r_a, r_b) \notin S \end{cases} \quad (3.2)$$

este potencial indica que la pared de la cavidad es impenetrable.

Debido a la simetría de la cavidad de confinamiento, las coordenadas naturales para este problema son las coordenadas esferooidales prolatas:

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{D} \quad (3.3)$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{D} \quad (3.4)$$

$$\phi = \phi \quad (3.5)$$

con r_1 y r_2 la distancia del electrón a cada uno de los focos (ver figura 3.1). Por lo tanto, en estas coordenadas el Hamiltoniano electrónico tiene la forma:

$$H_{el} = -\frac{2}{D^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b} + V_c(\xi = \xi_0) \quad (3.6)$$

donde r_a y r_b , son las distancias del electrón a cada uno de los núcleos.

De la figura 3.1, se pueden identificar las siguientes relaciones:

$$r_1^2 = \left(\frac{D}{2} + z \right)^2 + (r_a \text{sen} \theta_a)^2, \quad (3.7)$$

$$r_a^2 = (r_a \text{cos} \theta_a)^2 + (r_a \text{sen} \theta_a)^2, \quad (3.8)$$

$$r_b^2 = (r_b \text{cos} \theta_b)^2 + (r_a \text{sen} \theta_a)^2, \quad (3.9)$$

donde z es la componente horizontal de la posición del electrón, la cual en términos de las coordenadas esféricas prolatas es

$$z = \frac{D\xi\eta}{2}. \quad (3.10)$$

Por otro lado, de la figura 3.1 se puede ver que la proyecciones de la posición del electrón sobre el eje internuclear con respecto a cada uno de los núcleos, son

$$r_a \text{cos} \theta_a = d_a + z = d_a + \frac{D\xi\eta}{2}, \quad (3.11)$$

$$r_b \text{cos} \theta_b = d_b - z = d_b - \frac{D\xi\eta}{2}. \quad (3.12)$$

Nótese, que de la definición de las coordenadas esferoidales prolatas dadas por las ecuaciones (3.3) y (3.4), tenemos que

$$r_1 = \frac{D}{2}(\xi + \eta), \quad (3.13)$$

sustituyendo la expresión (3.13) en la ecuación (3.7) tenemos que

$$(r_a \text{sen} \theta_a)^2 = \frac{D^2}{4} [\xi^2 + 2\xi\eta + \eta^2 - 1]. \quad (3.14)$$

Finalmente, sustituyendo las expresiones (3.11), (3.12) y (3.14), en las ecuaciones (3.8) y (3.9), las distancias r_a y r_b en coordenadas esferoidales prolatas tienen la forma

$$r_a = \sqrt{\frac{D^2(\xi^2 + \eta^2 - 1)}{4} + d_a^2 + d_a D \xi \eta}, \quad (3.15)$$

$$r_b = \sqrt{\frac{D^2(\xi^2 + \eta^2 - 1)}{4} + d_b^2 - d_b D \xi \eta}. \quad (3.16)$$

Claramente, las posiciones nucleares en general no corresponden a la de los focos, pero evidentemente cuando $d_a = d_b = D/2$ entonces $r_a = r_1$ y $r_b = r_2$ se trata del caso en que las cargas se encuentran en los focos. Por la forma de las ecuaciones (3.15) y (3.16) el término de Coulomb que aparece en la ecuación (3.6) implica que el Hamiltoniano no sea separable por su compleja dependencia en (ξ, η) . A pesar de esto, la simetría azimutal en torno a el eje z se conserva por lo que en ϕ todavía es separable el Hamiltoniano de modo que las eigenfunciones correspondientes pueden expresarse como:

$$\Psi(\xi, \eta, \phi) = \psi(\xi, \eta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \quad (3.17)$$

con $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ el número cuántico azimutal que define los estados $\sigma, \pi, \delta, \dots$ y la función de onda total $\psi(\xi, \eta)$ ahora tiene que construirse a través del uso de métodos aproximados. Este aspecto fue puesto en evidencia originalmente por Kang *et al.* [84]

en su trabajo del átomo de hidrógeno confinado en una cavidad esferoidal.

Procedamos ahora a emplear el método variacional directo para el estudio de los iones H_2^+ , y HeH^{++} y del H confinados cuando los núcleos están colocados en los focos del esferoide de confinamiento y fuera de ellos. En el caso de un electrón bajo las mismas condiciones de confinamiento será analizado empleando el mismo método. En lo siguiente, restringiremos nuestro estudio a estados σ ($m = 0$), particularmente al estado base, a menos que se especifique de otra manera.

3.2.1. Construcción de la función de onda variacional

La primera tarea es seleccionar una función de onda de prueba lo suficientemente flexible para describir apropiadamente las propiedades de los sistemas antes mencionados. Aunque se han propuesto diferentes funciones de prueba en el pasado para el tratamiento variacional del H_2^+ [41, 60, 61, 81, 82], HeH^{++} [57] y H [34, 57] confinados en esferoides prolatos, nosotros encontramos apropiada la función de onda LCAO para el H_2^+ libre propuesta inicialmente por Dickinson [78] y posteriormente refinada por Weinhold [79], la cual tiene la siguiente forma:

$$\psi_{\pm}(r_a, \theta_a; r_b, \theta_b) \approx \varphi_{1s}(r_a) \pm \varphi_{1s}(r_b) + c[\varphi_{2p}(r_a, \theta_a) \pm \varphi_{2p}(r_b, \theta_b)], \quad (3.18)$$

donde el signo más corresponde al estado espacial simétrico $1s\sigma_g$ y el signo menos corresponde al antisimétrico $2p\sigma_u$. Aquí, φ_{1s} y φ_{2p} corresponden a orbitales tipo hidrogenoide centrados en las posiciones de los núcleos (d_a y d_b de la figura 3.1) dados explícitamente como:

$$\varphi_{1s}(r_a) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_a} \quad (3.19)$$

$$\varphi_{1s}(r_b) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_b} \quad (3.20)$$

$$\varphi_{2p}(r_a, \theta_a) = \sqrt{\frac{\beta^5}{\pi}} r_a \cos\theta_a e^{-\beta r_a} \quad (3.21)$$

$$\varphi_{2p}(r_b, \theta_b) = \sqrt{\frac{\beta^5}{\pi}} r_b \cos\theta_b e^{-\beta r_b} \quad (3.22)$$

donde el índice "a,b"denota uno de los núcleos, $r_{a(b)}$ es la distancia del electrón al núcleo "a(b)", $\theta_{a(b)}$ es el ángulo polar entre $r_{a(b)}$ y R siendo ésta última la distancia medida desde la posición de uno de los núcleos al otro y α , β y c son parámetros variacionales.

Lo físicamente atractivo de la función de onda de Dickinson dada por la ecuación (3.18) y (3.19- 3.22) es su simplicidad y además de que mediante la inclusión de orbitales atómicos tipo $2p$ permite la polarización y redistribución de la densidad de carga, lo cuál resulta ser lo suficientemente flexible para los fines de nuestro estudio. En consecuencia, discutamos brevemente la construcción de la función de onda de prueba que utilizamos para el estudio de cada uno de los sistemas confinados que aquí presentamos.

Como mostramos previamente, con ayuda de la figura 3.1, tenemos la relación:

$$r_a \cos \theta_a = (d_a + D\xi\eta/2), \quad (3.23)$$

$$r_b \cos \theta_b = (d_b - D\xi\eta/2). \quad (3.24)$$

Usando las ecs. (3.18)-(3.24) las funciones de prueba tipo Dickinson para los sistemas confinados a tratar aquí se propone como se indica a continuación.

3.2.2. Ion molecular H_2^+

Usando las ecuaciones (3.18)-(3.24) la función de onda de prueba tipo Dickinson propuesta para el ion molecular de hidrógeno H_2^+ confinado dentro del esferoide definido por $\xi = \xi_0$ tiene la forma:

$$\psi(\xi, \eta)_{H_2^+} = N^\pm \left\{ \sqrt{\alpha^3/\pi} [e^{-\alpha r_a} \pm e^{-\alpha r_b}] + c\sqrt{\beta^5/\pi} [(d_a + \xi\eta/2)e^{-\beta r_a} \pm (d_b - \xi\eta/2)e^{-\beta r_b}] \right\} (1 - \xi/\xi_0), \quad (3.25)$$

donde r_a y r_b estan dadas por la ecuación (3.15) y (3.16) respectivamente, α , β y c son parámetros variacionales y el último término entre paréntesis ha sido introducido para que se cumpla la condición, $\psi(\xi = \xi_0, \eta) = 0$ en la frontera de la cavidad de confinamiento, el signo más indica que la función de onda es simétrica por lo que corresponde a un estado σ_g y con el signo menos tenemos un estado σ_u correspondiente a una función antisimétrica. N^\pm es la contante de normalización tal que

$$\int_{\Gamma} \psi\psi^* d\tau = 1 \quad (3.26)$$

donde Γ define el volumen de confinamiento.

3.2.3. Ion molecular HeH^{++}

Similarmente para el ion molecular HeH^{++} confinado en el estado base ($1s\sigma$), la asimetría impuesta por las diferentes cargas nucleares, requiere que los orbitales ψ_{1s} y ψ_{2p} centrados en cada uno de los núcleos tengan distintos parámetros variacionales. En este caso la función de onda de prueba es:

$$\psi_{HeH^{++}}(\xi, \eta) = N \left\{ \sqrt{\lambda^3/\pi} e^{-\lambda r_a} + \sqrt{\mu^3/\pi} e^{-\mu r_b} + c' \left[(d_a + \xi\eta/2) \sqrt{\gamma^5/\pi} e^{-\gamma r_a} + (d_b - \xi\eta/2) \sqrt{\delta^5/\pi} e^{-\delta r_b} \right] \right\} (1 - \xi/\xi_0) \quad (3.27)$$

donde $(\lambda, \mu, \gamma, \delta, c')$ es el conjunto de parámetros variacionales correspondientes y N es la constante de normalización definida por (3.26).

3.2.4. H atómico. (Estado base)

Para el caso del átomo de hidrógeno confinado en cavidades esféricas prolatas en el estado base ($1s\sigma$) con posición nuclear d_a con respecto al origen, la función de onda prueba correspondiente es:

$$\psi_H(\xi, \eta) = N \left[\sqrt{\kappa^3/\pi} e^{-\kappa r_a} + c'' \sqrt{\nu^5/\pi} (d_a + \xi\eta/2) e^{-\nu r_b} \right] (1 - \xi/\xi_0) \quad (3.28)$$

con (κ, ν, c'') el conjunto correspondiente de parámetros variacionales y N la constante de normalización.

3.2.5. Electrón en cajas esféricas

Para un electrón confinado dentro de una cavidad esférica prolata (estado $1s\sigma$) primero tenemos que reconocer que el Hamiltoniano (ec. 3.1) para $Z_a = Z_b = 0$ mantiene las mismas características de simetría que en el caso H_2^+ ($Z_a = Z_b = 1$). Debido a la similitud entre las soluciones para el H_2^+ y para el electrón confinado en el caso exacto como se discutió en el capítulo 2, aquí consideramos que las funciones de onda de prueba tipo Dickinson para el H_2^+ y para el electrón confinado deben mantener esta propiedad. Entonces, la función de onda de prueba para un electrón confinado en el estado base es construida considerando el término simétrico de la función asociada al H_2^+ dada por (3.25). En este caso, la ausencia de cargas nucleares requiere de una correcta asignación de d_a y d_b en la ec. (3.25), dado que ahora solo son puntos de referencia alternativos para describir la posición del electrón dentro del esferoide. Tenemos dos opciones naturales: (i) tomar $d_a = d_b = 0$, lo cual corresponde a considerar el origen como punto de referencia y (ii) tomar $d_a = d_b = D/2$, lo que es, tomar los focos como puntos de referencia, siendo esto el sistema de coordenadas esféricas prolatas. Usando estas dos opciones para d_a y d_b en el término simétrico de la ecuación (3.25) las correspondientes funciones de onda de prueba alternativas quedan en forma explícita:

$$\psi_e^I(\xi, \eta) \approx \sqrt{\frac{a^3}{\pi}} e^{-\frac{aD}{2} \sqrt{\xi^2 + \eta^2 - 1}} (1 - \xi/\xi_0), (d_a = d_b = 0), \quad (3.29)$$

donde a es un parámetro variacional y para $d_a = d_b = D/2$:

$$\psi_e^{II}(\xi, \eta) \approx \left[2\sqrt{\frac{a_1^3}{\pi}} e^{-\frac{a_1 D}{2}\xi} \cosh(a_1 D \eta / 2) + c_e D \sqrt{b^5 / \pi} e^{-\frac{b D \xi}{2}} [\cosh(b D \eta / 2) + \xi \eta \sinh(b D \eta / 2)] \right] (1 - \xi / \xi_0), \quad (3.30)$$

donde (a_1, b, c) es el correspondiente conjunto de parámetros variacionales. Claramente, la primera opción proporciona una función de onda de prueba mucho más simple y, como veremos más adelante, será la mejor.

Una vez seleccionadas las funciones de onda de prueba para cada sistema, la estrategia a seguir es la siguiente: definir la excentricidad $1/\xi_0$ de la cavidad esferoidal y la distancia interfocal D (lo que determina la forma y tamaño de la cavidad de confinamiento) así como también las posiciones de los núcleos d_a y d_b (lo que define la separación internuclear R). La energía electrónica asociada al sistema es obtenida mediante:

$$E_{el}(\omega_i; \xi_0, D, R) = \frac{\langle \psi | H_{el} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (3.31)$$

donde ω_i indica el correspondiente conjunto de parámetros variacionales, los cuales se obtienen mediante el proceso de optimización de la energía, esto es:

$$\frac{\partial E_{el}(\omega_i; \xi_0, D, R)}{\partial \omega_i} = 0. \quad (3.32)$$

Claramente, la energía total es obtenida después de considerar el término de repulsión nuclear dado por la ec. (3.1).

Para realizar nuestros cálculos se generó un código en lenguaje FORTRAN para la energía total, el cual fue optimizada empleando el método Nelder-Mead a través de la rutina SIMPLEX [85]. Todas las integrales se realizaron en forma numérica empleando el método de cuadraturas de Gauss-Legendre con 48 puntos.

3.3. Resultados y discusión.

3.3.1. Confinamiento esferoidal de los iones H_2^+ y HeH^{++} con posiciones nucleares en los focos.

Con el fin de establecer el grado de confiabilidad de la función de onda de prueba dada por las ecuaciones (3.25) y (3.27) para el estudio variacional de la evolución de la energía de los sistemas confinados H_2^+ y HeH^{++} , primero debemos comparar la capacidad predictiva de los resultados obtenidos en este trabajo con los correspondientes cálculos exactos de Ley-Koo y Cruz [45], los cuales discutimos en el capítulo 2. Esto lo hacemos para el caso en que los núcleos están fijos en los focos y con distancia interfocal de 2 $u.a.$, que corresponden con nuestro caso cuando $d_a = d_b = 1u.a.$, $D = R = 2u.a.$

La tabla 3.1 muestra los valores de la energía electrónica obtenida en este trabajo y se compara con los obtenidos en la ref. [45] para el estado $1s\sigma_g$ y $2p\sigma_u$ del ion molecular H_2^+ dentro de una cavidad esferoidal prolata para un conjunto de valores de ξ_0 seleccionado de la ref. [45]. Como referencia numérica, también se muestran en esta tabla los valores de los parámetros variacionales para cada uno de los casos. Es interesante ver que los valores obtenidos mediante el cálculo variacional están muy cerca de los exactos (menos del 0.5 %) y mantienen la misma tendencia cuantitativa con los resultados exactos de la ref. [45] y los obtenidos en el capítulo 2. Una comprobación más de la idoneidad de la ec. (3.25) se muestra en la tabla 3.2, donde comparamos las predicciones de este trabajo con cálculos exactos hechos por Mateos *et al.* [56] para el comportamiento de la energía total del estado $1s\sigma_g$ del ion molecular H_2^+ confinado en cavidades esferoidales prolatas impenetrables con eje mayor fijo $C = R\xi_0 = 5u.a$ y distintos valores de la distancia internuclear R . También, se obtiene un excelente acuerdo cuantitativo (diferencias menores del 0.5 %) en todos los casos.

Tabla 3.1: Resultados de este trabajo para la energía electrónica del H_2^+ en el estado base $1s\sigma_g$ y el estado excitado $2p\sigma_u$ con los núcleos en los focos de la cavidad esferoidal prolata de confinamiento con distancia interfocal $D = R = 2ua$ con diferentes tamaños y excentricidades. Energías en unidades atómicas.

$H_2^+(1s\sigma_g)$					
ξ_0	E_{exacta}^a	$E_{estetrabajo}$	α	β	c
5.6924	-1.1025	-1.1022	1.04680	1.50333	0.052555
2.2237	-0.75	-0.7499	0.68431	0.72221	-0.055985
1.9934	-0.5	-0.4999	0.65609	1.01579	0.028979
1.7434	0.025	0.0258	0.61314	0.95913	0.198511
1.6150	0.5	0.5025	0.58009	0.96364	0.382685
1.3521	2.5	2.5214	0.57816	0.89306	4.532560
$H_2^+(2p\sigma_u)$					
3.9610	-0.625	-0.6248	0.77066	0.56429	-0.505382
2.4309	-0.175	-0.1745	0.36950	2.50723	-0.001305
2.2838	-0.025	-0.0237	0.36060	4.11844	-0.000350
2.0836	0.275	0.2786	0.32593	1.13925	0.004581
1.8140	1.0	1.0109	0.21081	1.13925	0.010469
1.5557	2.5	2.5286	0.05224	1.27212	0.000705

Se presentan los correspondientes cálculos exactos de la Ref. [45] para comparar. Se muestran los valores de los parámetros variacionales correspondientes asociados a la ec. (3.25). Todas las cantidades están en unidades atómicas.

^a Ref. [45].

Tabla 3.2: Comportamiento de la energía del estado base del H_2^+ confinado por una cavidad esferoidal prolata con eje mayor $C = 5ua$ y distancia internuclear variable, con los núcleos en los focos de la cavidad. Todas las cantidades están en unidades atómicas.

$H_2^+(1s\sigma_g) C = R\xi_0 = 5ua$		
$R(ua)$	E_{exact}^a	$E_{estetrabajo}$
0.5	0.292328	0.2927
0.8	-0.260535	-0.2601
1.1	-0.429173	-0.4287
1.4	-0.471751	-0.4716
1.5	-0.471784	-0.4703
1.6	-0.466979	-0.4657
1.9	-0.430244	-0.4294
2.2	-0.366949	-0.3665
2.5	-0.279130	-0.2789
2.8	-0.163430	-0.1634

^aRef. [56].

Por otra parte, en la tabla 3.3 se muestran los resultados del comportamiento

de la energía en función de ξ_0 para el estado $1s\sigma$ del ion molecular HeH^{++} confinado empleando la función de onda de prueba dada por la ec. (3.27) y se compara con los correspondientes cálculos exactos de la ref. [45] y los realizados en el capítulo 2 para $R = 2ua$ y diferentes valores de ξ_0 . También en esta tabla, se muestran por completez los correspondientes parámetros variacionales asociados a la ec. (3.27). Se observa un excelente acuerdo con respecto a los resultados exactos; en este caso se requiere de cinco parámetros variacionales debido a la asimetría del sistema. Todas las cantidades están en unidades atómicas.

Tabla 3.3: Resultados de este trabajo para la energía electrónica del HeH^{++} en el estado base $1s\sigma$ con los núcleos en los focos de la cavidad esferoidal prolata de confinamiento con distancia interfocal $D = R = 2ua$ con diferente tamaño y excentricidad.

$HeH^{++}(1s\sigma)$							
ξ_0	E_{exact}^a	$E_{este\ trabajo}$	λ	μ	γ	δ	c'
4.1366	-2.512	-2.5085	1.78310	0.04736	2.61611	0.37075	-0.022826
2.0952	-2.25	-2.2474	1.50983	0.35477	0.95773	0.03511	-0.559315
1.6410	-1.25	-1.2498	1.24460	0.24738	0.83865	0.13013	-0.339062
1.5499	-0.75	-0.7498	1.10991	0.06064	0.29734	0.80484	-0.015743
1.5211	-0.55	-0.5498	1.08340	0.06241	0.10159	1.50195	0.014580
1.4313	0.25	0.2519	1.00821	0.03839	1.56570	0.92123	0.133716
1.3705	1.0	1.0066	0.96425	0.02301	1.42915	0.83491	0.337940
1.2861	2.5	2.5304	0.95795	0.00967	1.45127	0.99922	0.907864

Cálculos exactos correspondientes a la Ref. [45] se muestra solo para comparar. Se muestran los correspondientes parámetros variacionales asociados a la ec.(3.27).

^aRef. [45].

El buen acuerdo entre los valores obtenidos en este trabajo y los cálculos exactos para la energía en el caso en que las cargas nucleares coinciden con las posiciones de los focos indica lo adecuada que es la función de onda de prueba tipo Dickinson para el análisis variacional para moléculas diatómicas de un electrón confinadas en cavidades esferoidales prolatas con paredes impenetrables. Por otra parte, la condición de cúspide de Kato [86] debería ser considerada como una prueba adicional para la calidad de la función de onda variacional. De acuerdo a Kato, la derivada radial

promedio de la función de onda en torno a una vecindad cercana a la posición de uno de los núcleos debe satisfacer la siguiente relación:

$$\lim_{r_i \rightarrow 0} \langle \partial\phi / \partial r_i \rangle = -Z_i \phi(r_i = 0), \quad (3.33)$$

donde r_i es la distancia radial del electrón al núcleo "i" de carga Z_i y el paréntesis angular indica un promedio angular sobre una pequeña esfera alrededor de la posición del núcleo. Una buena estimación de la condición de cúspide, consistente con la simetría de la molécula diatómica en coordenadas esferoidales prolatas, para el H_2^+ es [87]:

$$\left[\frac{1}{R\phi} \left(\frac{\partial\phi}{\partial\xi_i} - \frac{\partial\phi}{\partial\eta_i} \right) \right] \Big|_{\xi=1, \eta=1} = -1 \quad (3.34)$$

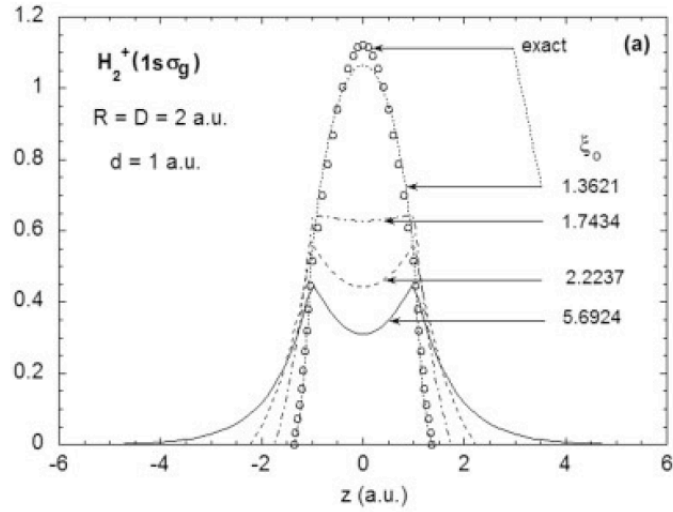
donde R es la distancia internuclear.

Para investigar si la función de onda elegida en este trabajo satisface las condiciones de cúspide seleccionamos al ion molecular H_2^+ con las cargas nucleares en los focos como un ejemplo. La tabla 3.4 muestra los valores de cúspide obtenidos aquí correspondientes al lado izquierdo de la ec. (3.34), empleando la ec.(3.25) para los estados $1s\sigma_g$ y $2p\sigma_u$ con $R = 2.0u_a$ y algunos valores de ξ_0 seleccionados de la tabla 3.1. La misma prueba se aplicó a la función de onda exacta correspondiente, construida de acuerdo a lo discutido en el capítulo 2. Observando que para todos los valores de ξ_0 la función de onda exacta satisface totalmente la ecuación (3.31). Sin embargo, para la función variacional la condición cúspide se satisface aproximadamente para valores grandes de ξ_0 con mayores diferencias cuando ξ_0 se reduce. Esto no es de sorprenderse, ya que se sabe que incluso para el caso del H_2^+ libre con una función tipo LCAO como la dada por la ec.(3.18) solo se satisface aproximadamente la condición cúspide debido al traslape intrínseco entre los orbitales atómicos que la componen [88]. Para tener un mejor juicio en este aspecto, de las figuras 3.2(a) y 3.2(b) se puede ver la función de onda variacional normalizada para los estados

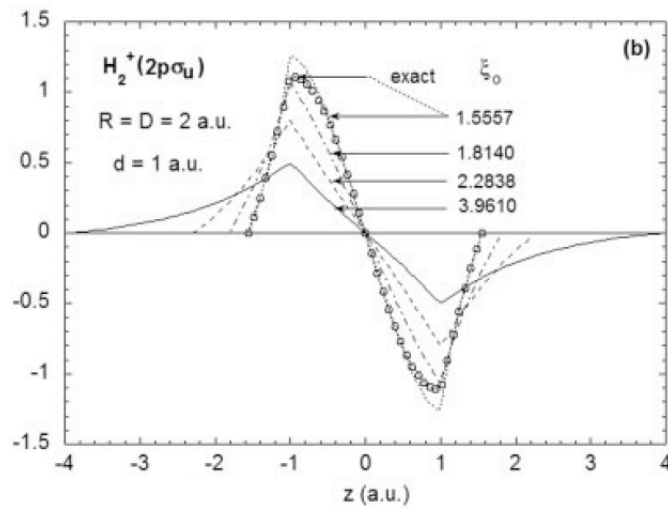
$1s\sigma_g$ y $2p\sigma_u$, respectivamente, a lo largo del eje internuclear para los valores asociados de ξ_0 dados en la tabla 3.4. También se muestran las funciones de onda exactas (círculos abiertos) para la condición de confinamiento fuerte, donde se observan las más grandes diferencias en la condición de cúspide para las funciones variacionales. En general se observa un buen acuerdo cuantitativo con ligeras diferencias en amplitud en el centro de la separación internuclear para el orbital de enlace ($1s\sigma_g$) y en la posición de los núcleos para el orbital anti-ligante ($2p\sigma_u$). Aunque de acuerdo a la tabla 3.4 deberíamos esperar una mala calidad de la función de onda en el régimen de confinamiento fuerte (en vista de estas marcadas diferencias con la de condición de cúspide) las figuras 3.2(a) y 3.2(b) muestran que no es el caso. Este comportamiento podría explicar el buen acuerdo entre las energías variacionales y exactas incluso para valores pequeños de ξ_0 . Este ejemplo muestra que la condición de cúspide no es estrictamente requerida para que las funciones variacionales proporcionen valores de la energía en un rango de precisión razonable.

Tabla 3.4: Valores de la condición de cúspide de acuerdo a la ec.(3.34) para el estado $1s\sigma_g$ y $2p\sigma_u$ para las función de onda variacionales del H_2^+ con cargas nucleares localizadas en los focos de la cavidad de confinamiento para $R = 2ua$ y diferentes excentricidades ($1/\xi_0$).

ξ_0	$1s\sigma_g$	$2p\sigma_u$
5.6924	-1.028	
3.3910		-1.024
2.2838		-1.091
2.2237	-0.963	
1.8140		-1.287
1.7434	-1.110	
1.5557		-1.535
1.3621	-1.528	



(a) $1s\sigma_g$



(b) $2p\sigma_u$

Figura 3.2: Comportamiento de la función de onda variacional sobre el eje internuclear para los estado (a) $1s\sigma_g$ y (b) $2p\sigma_u$ del H_2^+ con las cargas nucleares colocadas en los focos de la cavidad esferoidal prolata con distancia interfocal $R = 2ua$ y diferentes excentricidades ($1/\xi_0$). Los valores correspondientes a la función de onda exacta para el caso de confinamiento fuerte (círculos vacíos) se muestran solo para comparación.

En vista del análisis realizado sobre la pertinencia de las funciones prueba propuestas, consideramos que es posible emplear las ecuaciones (3.25) y (3.27) para explorar con confianza el caso general de los iones moleculares H_2^+ y HeH^{++} confina-

dos por cavidades esferoidales prolatas, con posiciones nucleares fuera de focos. Por lo tanto, ahora pasemos al análisis de este caso.

3.3.2. Confinamiento esferoidal de los iones H_2^+ y HeH^{++} con posiciones nucleares fuera de focos.

Primero seleccionemos el tamaño y forma de la cavidad: Como ejemplo, fijamos el eje mayor $C = D\xi_0 = 4ua$ y la excentricidad $1/\xi_0 = 0.5$, con lo que tenemos una cavidad de confinamiento bien definida. Las posiciones nucleares las localizamos a una distancia igual a la izquierda y a la derecha con respecto del origen, esto es, $d_a = d_b = d$ como en la figura 3.1, tal que $0 < d \leq C/2$. Para cada valor de d , la energía electrónica fue optimizada usando las ecuaciones (3.25) y (3.27) para los estados $1s\sigma_g$ y $2p\sigma_u$ del H_2^+ y $1s\sigma$ para el HeH^{++} , respectivamente. La tabla 3.5 muestra los resultados correspondientes a la energía y los parámetros variacionales obtenidos en este trabajo para distintos valores de la posición nuclear en ambos sistemas. Notemos que cuando las posiciones nucleares están exactamente en las pociones de los focos ($d = 1ua$, $\xi_0 = 2$), comparando cuidadosamente con los correspondientes resultados exactos (tabla 3.1 y tabla 3.3) para los mismos valores de ξ_0 se observa similitud. El comportamiento de la energía total y electrónica como función de la posición nuclear puede apreciarse mejor en las figuras 3.3(a) y 3.3(b). De estas dos figuras surgen dos importantes observaciones: primero, de la figura 3.3(a) para valores pequeños de d los valores de la energía electrónica muestran la correcta tendencia al limite de átomo unido confinado. En este caso, la cavidad seleccionada tiene un eje menor de longitud $3.46ua$ mientras que el eje mayor tiene una longitud de $4.0ua$. Suponiendo una cavidad esférica de radio promedio $1.8ua$, un cálculo aproximado que emplea el método de la ref. [89] para átomos tipo hidrogenoides confinados en cavidades esféricas se obtiene una energía de $E(He_{1s}^+) = -1.869ua$, $E(He_{2p}^+) = 0.968ua$ y $E(Li_{1s}^{++}) = -4.469ua$.

Tabla 3.5: Resultados obtenidos en este trabajo para la energía electrónica del $H_2^+(1s\sigma_g)$, $H_2^+(2p\sigma_u)$ y $HeH^{++}(1s\sigma)$ para un conjunto de valores de las distancias ($d_a = d_b = d$) de cada núcleo respecto del origen y confinados por una cavidad esferoidal prolata con distancia interfocal $D = 2ua$ y excentricidad $1/\xi_0 = 0.5$. Todas las cantidades están en unidades atómicas.

$H_2^+(1s\sigma_g)$				
$d(ua)$	E	α	$beta$	c
0.05	-1.8285	1.41454	2.19103	
0.3	-1.4540	1.11033	1.78881	
0.5	-1.1486	0.91769	1.82293	0.133014
0.75	-0.8167	0.75489	2.94033	0.030802
1.0	-0.5094	0.65697	1.02846	0.026021
1.25	-0.2051	0.61336	4.26410	-0.014215
1.5	0.0888	0.50525	3.44769	-0.020608

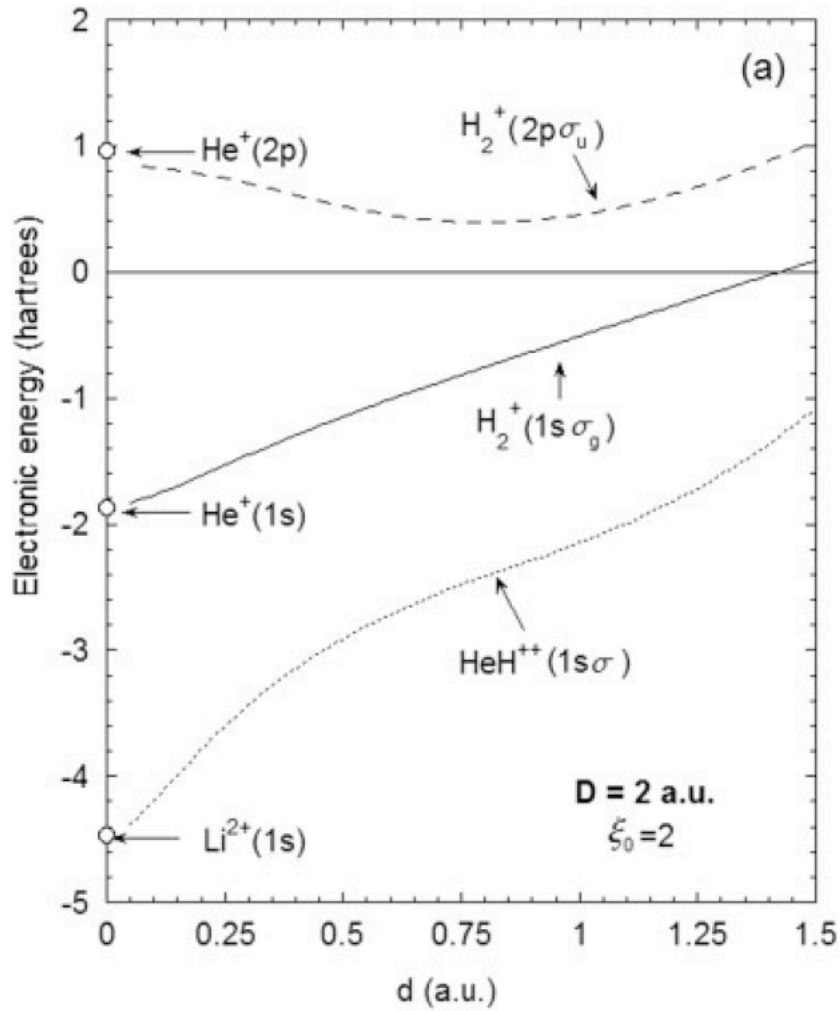
$H_2^+(2p\sigma_u)$				
$d(ua)$	E	α	$beta$	c
0.05	0.8424	0.21065	1.02223	-0.054889
0.3	0.6987	0.41011	0.94615	-0.079684
0.5	0.5216	0.28729	2.59647	0.001292
0.75	0.3980	0.30821	1.79415	0.006304
1.0	0.4537	0.29067	1.03203	0.011252
1.25	0.6763	0.43778	5.31039	-0.003123
1.5	1.0430	0.48992	4.30309	-0.007225

$HeH^{++}(1s\sigma)$						
$d(ua)$	E	λ	μ	γ	δ	c'
0.05	-4.3810	3.27822	1.44295	2.18739	2.13085	1.204250
0.3	-3.4349	2.34711	0.81997	1.91866	2.6454	0.0202608
0.5	-2.9112	1.88549	0.41217	2.68984	1.41750	0.092372
0.75	-2.4781	1.54823	0.18348	0.28202	1.35234	-0.004981
1.0	-2.1485	1.44949	0.28292	1.12738	0.05085	-0.387046
1.25	-1.17180	1.40730	0.06683	2.40920	0.03398	-0.017094
1.5	-1.0770	1.49169	0.15243	3.06830	0.00210	-0.153582

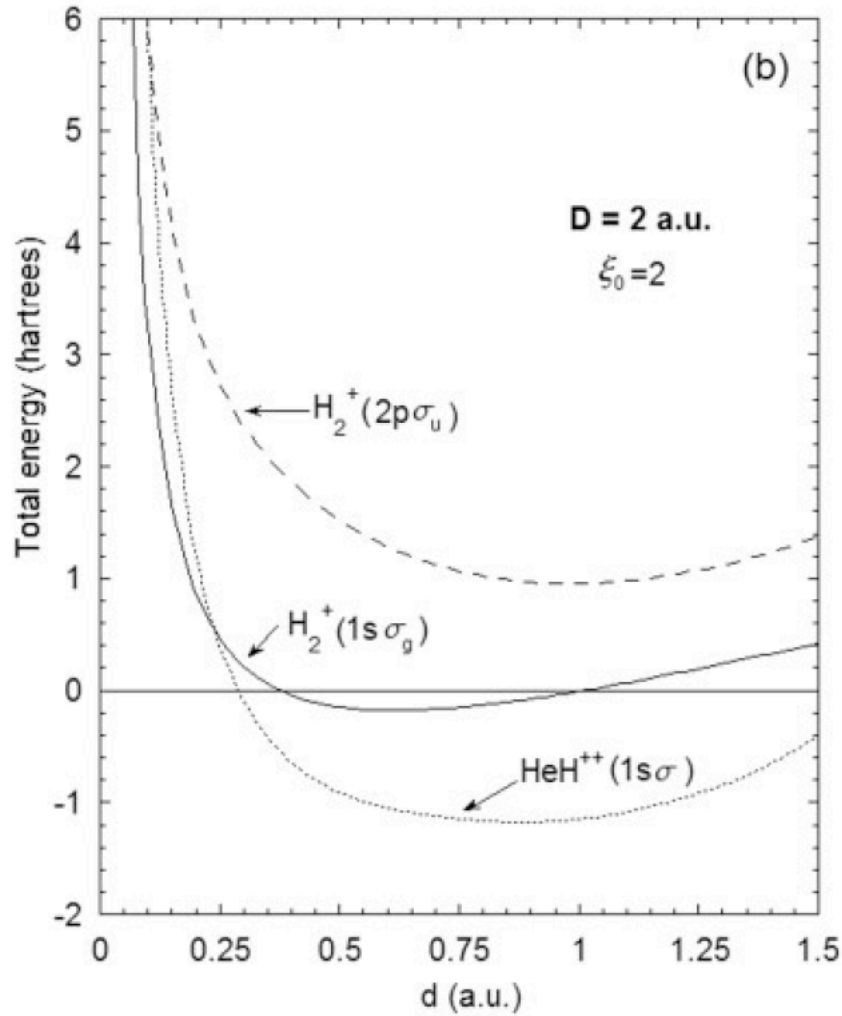
También se incluyen todos los valores asociados a los parámetros variacionales.

Estos resultados, correspondientes al límite de átomo unido, son indicados con una flecha respectivamente en la figura 3.3(a) indicando la tendencia correcta para cada uno de los estados moleculares aquí mostrados. La segunda observación se relaciona con la figura 3.3(b) para la energía total. Podemos notar que la posición nuclear de equilibrio esta en $d \approx 0.6ua$ para el H_2^+ en el estado base ($1s\sigma_g$) para esta cavidad, por lo tanto la distancia internuclear de equilibrio corresponde a $R_{eq} \approx 1.2ua$, mientras que para el caso del primer estado excitado ($2p\sigma_u$), $d \approx 0.95ua$ ($R_{eq} \approx 1.9ua$). Esto es muy interesante, puesto que este estado excitado en el caso libre no tiene mínimo pero el confinamiento produce que exista una distancia internuclear de equilibrio.

Evidentemente, este estado es metaestable por lo que en el caso en que la barrera no fuera infinita el mínimo no existiría. Finalmente, de la figura 3.3(b) para el caso del HeH^{++} se tiene un distancia nuclear $d \approx 0.85ua$ por lo que $R_{eq} = 1.7ua$.



(a) Energía electrónica



(b) Energía total

Figura 3.3: (a) Comportamiento de la energía electrónica del $H_2^+(1s\sigma_g, 2p\sigma_u)$ y el $HeH^{++}(1s\sigma)$ como función de la distancia de los núcleos al origen ($d_a = d_b = d$) confinados en una cavidad esferoidal prolata con distancia interfocal $D = 2ua$ y excentricidad $1/\xi_0 = 0.5$. Las flechas indican los círculos abiertos que a su vez indican el valor de la energía cuando $d = 0$ que es límite de átomo unido mostrando la tendencia correcta. (b) Comportamiento de la energía total para los sistemas mostrados en (a) como función de d donde se puede observar la correspondiente distancia de equilibrio ($R_{eq} = 2d$). Notemos que el estado $H_2^+(2p\sigma_u)$ repulsivo se convierte por efecto del confinamiento en un estado metaestable.

Notemos que la estrategia discutida aquí permite desacoplar la posición nuclear del tamaño y la forma de la cavidad de confinamiento, por lo que se puede tener una mejor estimación de la energía y distancia internuclear de equilibrio, debido a

que el sistema puede relajarse con mayor libertad. En este sentido, LeSar y Herschbach [60, 61] desarrollaron un análisis completo de la distancia internuclear de equilibrio R_{eq} para el H_2^+ manteniendo las cargas nucleares en los focos de la cavidad de confinamiento para valores fijos del eje mayor de la cavidad y variando la distancia internuclear. Si tomamos, por ejemplo, su valor $R_{eq} = 1.248ua$ para la distancia interfocal de equilibrio y eje mayor $C = D\xi_0 = 4ua$, su valor para la energía total es $-0.2369ua$. En contraste, si usamos la mismos parámetros geométricos para la cavidad de confinamiento y permitimos que se relajen los núcleos, la distancia de equilibrio ahora es $R_{eq} = 1.254ua$ con energía $-0.2690ua$. Este ejemplo muestra claramente las limitaciones importantes que implica el tener que acoplar las posiciones nucleares con los focos. Por lo tanto, esta estrategia es la más adecuada para estudiar algunas propiedades de estos sistemas tales como frecuencias vibracionales armonica y anharmonica y la constante rotacional, tal y como lo admitieron explícitamente LeSar y Herschbach en sus artículos [60, 61].

3.4. Confinamiento esferoidal del átomo de hidrógeno con posición nuclear fuera de focos.

Ahora discutamos la aplicación del método propuesto en este trabajo al caso del átomo de hidrógeno H confinado en cavidades esferoidales prolatas con las cargas nucleares en una posición arbitraria a lo largo del eje mayor. En este trabajo centramos nuestra atención en el estado base.

Como en los casos anteriores, primero comparamos las predicciones de nuestro trabajo usando la función de onda prueba dada por la ec.(3.28) con los correspondientes cálculos exactos [45] y aproximados [34, 83, 84] disponibles en la literatura para el H con los núcleos fijos en los focos. La tabla 3.6 muestra los valores de la energía obtenida en este trabajo para el estado $1s\sigma$ del H confinado por una cavidad esferoidal prolata con pared impenetrable caracterizada por la distancia interfocal

$D = 2ua$ ($d_a = d_b = 1ua$) y para un conjunto seleccionado de valores de ξ_0 . También, los resultados aquí obtenidos son comparados con los cálculos exactos de Ley-Koo y Cruz [45] y los cálculos variacionales más precisos empleando β -splines de Kang *et al.* [84], con modelos que determinan la función de onda mediante la condición cúspide y las condiciones de frontera realizado por Patil [83] y variacionales empleando una función de prueba tipo Coulson hechos por Cruz *et al.* [34]. Los parámetros variacionales definidos en la ec.(3.28) para los valores de ξ_0 correspondientes a los cálculos exactos mostrados en el capítulo 2 son dados también como referencia. Se observa un sorprendente acuerdo cuantitativo (menor al 1 %) con respecto a el cálculo exacto y de igual manera con los cálculos variacionales empleando una expansión β -splines para valores de $\xi_0 > 1.5$. Excepto para los cálculos precisos con β -spline, los resultados obtenidos en este trabajo parecen ser superiores a otros cálculos aproximados.

Tabla 3.6: Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con otros cálculos exactos y aproximados para el estado base del átomo H con el núcleo colocado en uno de los focos de la cavidad esferoidal prolata impenetrable con distancia interfocal $D = 2ua$ y diferentes excentricidades y tamaño. Todas las cantidades están en unidades atómicas.

ξ_0	E_{exact}^a	E^b	E^c	E^d	$E_{este\ trabajo}$	κ	ν	c''
10		-0.499999	-0.4996	-0.4993(5)	-0.9970	0.90504	1.03045	-0.052238
7.9309	-0.49995				-0.9910	0.87098	0.97705	-0.073640
5.1423	-0.495			-0.4920	-0.4920	0.76960	0.87654	-0.141784
5		-0.493748	-0.4883		-0.4906	0.76181	0.87205	-0.147019
4.1048	-0.475			-0.4710	-0.4713	0.70793	0.85008	-0.180880
3.3931	-0.425			-0.4220	-0.4217	0.66505	0.83756	-0.202719
3.0697	-0.375			-0.3724	-0.3721	0.64728b	0.82630	-0.209228
3		-0.360204	-0.3563		-0.3574	0.64358	0.82224	-0.210390
2.5918	-0.225			-0.2245	-0.2225	0.62140	0.76775	-0.219286
2.4142	-0.125			-0.1250	-0.1223	0.60982	0.70741	-0.231617
2.2298	0.025			0.0261	0.0283	0.59442	0.58581	-0.276941
2		0.321324	0.3330		0.3264	0.56946	0.24345	-1.115380
1.9978	0.325			0.3342(5)	0.3301	0.56921	0.23841	-1.161490
1.5		2.138205	2.357		2.1925	0.57979	1.55683	0.180748

^a Ref. [45]

^b Ref. [84]

^c Ref. [83]

^d Ref. [34]

Kang *et al.* [84] realizaron, por primera vez, el estudio del comportamiento para diferentes estados del átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esferoidal prolata con posición arbitraria de la carga nuclear a lo largo del eje mayor. Su trabajo se basó en el método variacional y β -splines como funciones base para construir la función de onda. Realizamos una comparación directa de sus resultados con los exactos con la carga nuclear en los focos [45] para verificar la precisión de sus cálculos reportados para el estado base usando el método de la referencia [45] discutidos en el capítulo 2 observando un excelente acuerdo. Por lo que, podemos considerar sus cálculos fuera de focos como los valores de referencia altamente precisos para comparar en este sistema.

La tabla 3.7 muestra los valores de la energía del estado base predichos por este trabajo y se comparan con los cálculos hechos por Kang *et al.* para el H bajo un confinamiento esferoidal y con posiciones nucleares arbitrarias a lo largo del eje mayor. En general, se observa un moderado acuerdo cualitativo entre los valores variacionales y lo más precisos con marcadas diferencias para cavidades muy elongadas y también para valores pequeños de d . Por otra parte, de esta tabla observamos que cuando la posición del núcleo coincide uno de los focos, los cálculos variacionales difieren de los más precisos cerca del 5%, excepto para el esferoide más elongado de eje mayor $C = D\xi_0 = 20ua$ y $D = 19.596ua$ donde la diferencias aumentan a cerca del 12%. Esto contrasta con el buen acuerdo mostrado en la tabla 3.6 cuando las cargas nucleares están en los focos y las cavidades no son tan enlogadas. Este resultado podría ser una limitación de la función de onda de prueba para representar al átomo de hidrógeno en cavidades esferoidales prolatas muy enlongadas. La misma limitación podría presentarse para los casos de moléculas que se han discutido anteriormente y por lo tanto se requiere un mayor análisis para esas condiciones extremas de confinamiento. Algunas posibles modificaciones a la función de onda de prueba para obtener mejores resultados bajo estas condiciones sería incorporar orbitales hidrogenoides con momento angular l de orden mayor por ejemplo orbitales d .

Tabla 3.7: Comparación entre las predicciones de este trabajo y las correspondientes al cálculo con β -spline de la Ref. [84] para el átomo H en su estado base confinado por una cavidad esferoidal prolata impenetrable de diferente tamaño y excentricidad y con el núcleo localizado a diferentes distancias respecto del origen. Todas las cantidades están en unidades atómicas.

	$C = 3ua$	$\xi_0 = 1.5$	$C = 6ua$	$\xi_0 = 1.34614$	$C = 10ua$	$\xi_0 = 1.09109$	$C = 20ua$	$\xi_0 = 1.02062$
$d(ua)$	E^a	$E_{\text{este trabajo}}$	E^a	$E_{\text{este trabajo}}$	E^a	$E_{\text{este trabajo}}$	E^a	$E_{\text{este trabajo}}$
0	1.23813	1.3388	-0.22772	-0.1958	-0.26392	-0.2411	-0.27835	-0.2568
1	2.138205	2.1925	-0.14995	-0.1201				
1.25	2.45198	2.5499			-0.23234	-0.2080		
1.5	2.64052	2.7556						
2			0.21543	0.2222				
2.2361			0.35828	0.3656				
2.5					-0.09891	-0.0713	-0.24613	-0.2278
3				0.62854	0.6638			
3.75					0.34014	0.3516		
4.5826					0.60637	0.6489		
5					0.64024	0.64024	-0.12787	-0.1072
7.5							0.33347	0.3501
9.798							0.67731	0.7593
10							0.68006	0.7648

^aRef. [84].

3.5. Electrón confinado en una cavidad esferoidal prolata con paredes impenetrables.

Ahora analicemos la capacidad de la función tipo Dickinson para estudiar en forma variacional el estado base de un electrón dentro de una cavidad esferoidal prolata con paredes impenetrables. Como referencia numérica utilizaremos los resultados reportados en el capítulo 2 para validar la confiabilidad de la función variacional para este caso.

En la tabla 3.8 se muestra la dependencia de la energía variacional con ξ_0 obtenida en este trabajo para el estado base ($1s\sigma$) de un electrón confinado y empleando las dos alternativas como función de prueba ψ_e^I y ψ_e^{II} dadas por las ecuaciones (3.29) y (3.30), respectivamente. Los resultados de los cálculos exactos para el elipsoide ξ_0

correspondiente son mostrados, así como los cálculos β -spline reportados por Kang *et al.* [84] para diferentes distancias interfocales. Como en el caso anterior, se presentan los correspondientes parámetros variacionales para ψ_c^I y ψ_c^{II} como referencia numérica. Los resultados mostrados en la tabla muestran un acuerdo dentro de 1 – 5 % con los cálculos exactos y los β -spline en el caso correspondiente a ψ_c^I . Es muy interesante notar que los valores obtenidos por la función de onda de prueba ψ_c^{II} muestran mayor precisión (diferencias menores de el 1 %) con respecto a los resultados exactos. Sin embargo, para grandes excentricidades ($\xi_0 < 2$) no dan buenos valores de la energía. Por lo tanto, la simplicidad y precisión de la función ψ_c^I es la mejor opción para obtener valores suficientemente razonables de la energía del estado base de un electrón confinado bajo esta geometría.

Tabla 3.8: Evolución de la energía de el estado base como función de ξ_0 para un electrón confinado en una cavidad esferoidal prolata impenetrable con distancia interfocal $D = 2ua$. Los valores de $E(\psi_c^I)$ y $E(\psi_c^{II})$ fueron calculados empleando las dos funciones de onda prueba dadas por las ecs. (3.29) y (3.30), respectivamente. Todas las cantidades están en unidades atómicas.

$D = 2ua$							
ξ_0	E_{exact}^a	$E(\psi_c^I)$	a	$E(\psi_c^{II})$	a_1	b	c_e
9.96820	0.05	0.0506	0.00310	0.0506	0.00368	0.00021	-0.843881
7.07241	0.1	0.1010	0.00809	0.1010	0.00928	0.00045	-0.729533
5.79411	0.15	0.1515	0.01406	0.1515	0.01569	0.00078	-0.886703
4.51846	0.25	0.2524	0.02794	0.2519	0.00012	0.00488	-0.987007
3.24917	0.5	0.5052	0.06959	0.5032	0.00062	0.01335	-0.970034
2.98599	0.6	0.6067	0.08807	0.6037	0.00119	0.01988	-0.998667
2.69761	0.75	0.7594	0.11708	0.7546	0.00167	0.02440	-0.976510
2.37521	1.0	1.0150	0.16778	1.0063	0.00491	0.04939	-0.984008
2.15956	1.25	1.2719	0.22010	1.2582	0.00929	0.07707	-0.951972
2.00360	1.5	1.5300	0.27299	1.5104	0.02104	0.14661	-0.967450

ξ_0	$D(ua)$	E^b	$E(\psi_c^I)$	a	$E(\psi_c^{II})$	a_1	b	c_e
1.34164	4.47214	0.99942	1.0377	0.34569	1.0155	3×10^{-6}	0.42681	2.537460
1.09109	9.16515	0.84694	0.8978	0.42639	0.9434	4.6×10^{-7}	0.33745	3.854410
1.02062	9.79796	0.79754	0.8065	0.34569	0.8603	0.00314	0.01870	-0.502507

Los resultados correspondientes al cálculo exacto (capítulo 2) y aproximado β -spline [84] se muestran por comparación.

^a Resultados capítulo 2.

^b Ref. [84]

3.6. Conclusiones

Se ha mostrado un método variacional útil para el estudio de átomos y iones moleculares de un electrón confinados por una cavidad esférica prolata con cargas nucleares fuera de focos para los cuales la ecuación de Schrödinger no es separable. Se ha mostrado que la función de onda prueba tipo LCAO propuesta por primera vez por Dickinson para el ion molecular H_2^+ libre constituye una buena representación variacional de sistemas confinados tales como: H , H_2^+ , HeH^{++} cuando se adapta correctamente a el caso confinado. La misma función se ha probado con éxito al estudio del estado base de un electrón confinado en cavidades esféricas prolatas de diferentes formas y tamaños.

Usando como ejemplo al H_2^+ se mostró que para confinamiento fuerte la función de onda variacional no satisface la condición de cúspide con precisión, sin embargo se obtienen buenos valores en la energía con respecto a el cálculo exacto. Esto sugiere que no es necesario que la función de onda variacional satisfaga rigurosamente la condición de cúspide para obtener buenos valores de la energía. Sin embargo, la función tipo Dickinson para el caso del H bajo condiciones extremas de confinamiento para cualquier posición del núcleo muestra un moderado acuerdo con respecto a los cálculos más precisos bajo las mismas condiciones. Esto sugiere buscar una función de onda de prueba más flexible para situaciones de confinamiento extremo (*v. g.* incluyendo orbitales tipo d en la función de prueba).

En general consideramos que para todos los casos estudiados en este trabajo, la función de onda prueba de Dickinson ofrece buenos valores de la energía comparados respecto a los correspondientes cálculos exactos y a los aproximados de mayor precisión. En este sentido, es importante mencionar que para los casos confinados del H_2^+ y HeH^{++} con las cargas nucleares fuera de los focos los resultados de este trabajo son los primeros reportados en la literatura.

Capítulo 4

La molécula de H_2 confinada en cajas esferoidales prolatas impenetrables con posiciones nucleares arbitrarias.

4.1. Introducción.

En el capítulo anterior se ha mostrado una generalización para el tratamiento de sistemas moleculares diatómicos monoeléctricos confinados en cavidades esferoidales prolatas impenetrables en los que las posiciones nucleares quedan desacopladas de los focos de la cavidad. Esto ha permitido hacer una investigación más sistemática para la posición de equilibrio y la energía total del estado base para los sistemas confinados antes mencionados para cavidades que mantienen la misma forma y con tamaños distintos. El mismo tratamiento ha permitido analizar el comportamiento del átomo de hidrógeno y el de un electrón confinados. Esto sugiere realizar una extensión natural de esta estrategia al caso de la molécula H_2 y ese es el objetivo principal de este capítulo

Hasta antes de este trabajo, la energía del estado base de la molécula H_2 confinada en cavidades esferoidales prolatas había sido reportada únicamente para el caso en que las cargas nucleares están colocadas en las posiciones de los focos. Así ha sido mostrado por LeSar y Herschbach [60, 61], quienes usaron una función con correlación de James-Coolidge con cinco términos variacionales y por Pang [62] empleando el método de Monte Carlo Cuántico. Curiosamente, no hay nuevos modelos para la molécula H_2 con similares condiciones de confinamiento, pero en los cuales se plan-

tee la situación en la cual los núcleos estén libres para moverse a alguna posición arbitraria a lo largo del eje interfocal.

En este capítulo estudiamos la evolución del estado base de la molécula H_2 confinada en una cavidad esferoidal prolata con paredes impenetrables con las posiciones nucleares fuera de los focos (cálculos *fuera – focos*) [63]. Esto permite obtener la distancia internuclear de equilibrio y energía total, así como las propiedades vibracionales de la molécula dentro de una cavidad esferoidal prolata con forma y tamaño fijos, constituyendo un avance importante con respecto a los métodos antes empleados para el tratamiento de este sistema.

La estrategia de este estudio es la siguiente. Se construye una función molecular variacional (sin correlación) dada como el producto de funciones de un electrón correspondientes al H_2^+ bajo las mismas condiciones de confinamiento como se describe en el capítulo anterior [59]. Para un tamaño, forma de la cavidad y posiciones nucleares fijos se optimiza la energía total en la forma usual. A manera de calibración de esta aproximación, se calcula primero la energía del estado base para el caso de la molécula libre comparando con cálculos SCF los más precisos reportados por Kolos y Roothaan [87, 90] mostrando un excelente acuerdo para un amplio rango de distancias internucleares. Como segunda forma de calibración, para el caso confinado, se compara con cálculos correspondientes hechos por LeSar y Herschbach [60, 61] y Pang [62] para el caso en que los núcleos están colocados en las posiciones de los focos. Se observa un buen acuerdo para la energía y posición de equilibrio, considerando que la función de onda empleada en este trabajo no contiene correlación, en contraste con los cálculos hechos por los autores antes mencionados.

Los casos arriba mencionados y el correspondiente buen acuerdo con cálculos independientes nos proporciona la confianza necesaria para explorar el caso más general en el que se consideran las posiciones nucleares en cualquier punto a lo largo del eje mayor de la cavidad esferoidal. Siguiendo este esquema, en este capítulo se

mostrarán resultados para las energías de equilibrio y posiciones internucleares óptimas de la molécula H_2 (estado base) confinada en cajas esféricas con geometría fija y tamaño definido. Finalmente se discuten las ventajas del método aquí propuesto sobre los cálculos previos basados en el acoplamiento entre posiciones nucleares con los focos y la excentricidad de la cavidad.

Con el fin de dar una secuencia lógica de este estudio, este capítulo está organizado como sigue. En la Sección 4.2, se muestran los aspectos relevantes del modelo y la teoría correspondiente. En la Sección 4.3 se muestran los resultados de este trabajo, así como el análisis y la discusión correspondiente. Finalmente, las conclusiones de este trabajo se presentan en la Sección 4.4.

4.2. Teoría.

Consideremos a la molécula de H_2 confinada por una frontera geométrica definida por (S) caracterizada por una barrera de potencial de altura V_c . El Hamiltoniano correspondiente en unidades atómicas es:

$$H = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} + V_c \quad (4.1)$$

donde $r_{ia(b)}$ denota la distancia de el electrón " i " ($i = 1, 2$) al núcleo " a " (" b "), r_{12} es la distancia entre los dos electrones y R es la distancia internuclear. En este trabajo, la barrera de confinamiento se supone de altura infinita, esto es:

$$V_c = \begin{cases} \infty & (r_{ia}, r_{ib}) \in S \\ 0 & (r_{ia}, r_{ib}) \notin S \end{cases} \quad (4.2)$$

Notemos que la ecuación (4.1) puede escribirse como:

$$H = h_2^+(1) + h_2^+(2) + r_{12}^{-1} + R^{-1} \quad (4.3)$$

donde

$$h_2^+(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{1}{r_{ia}} - \frac{1}{r_{ib}} + V_c \quad (4.4)$$

es el Hamiltoniano del ion H_2^+ para el electrón "i" bajo las mismas condiciones de confinamiento. Como veremos más adelante, nuestro tratamiento de la molécula H_2 esta relacionado con el correspondiente tratamiento hecho para el ion H_2^+ [59], el cual ya ha sido presentado en el capítulo 3. Notemos que hasta aquí el planteamiento tiene un carácter general, independiente de la forma de la cavidad de confinamiento. En particular, aquí consideraremos el caso en que el confinamiento está definido por una cavidad esferoidal prolata. También, en lo sucesivo, nos referiremos solamente a la parte espacial de la función de onda. Desde luego la función completa involucrará el producto de la parte espacial con el término de spin correspondiente. Todo esto en virtud de que el Hamiltoniano del sistema no involucra dependencia con el spin.

Como se mencionó antes, en el capítulo 2 y 3, las coordenadas esferoidales prolatas han sido utilizadas en los sistemas de dos centros debido a que son las coordenadas naturales para este tipo de geometría.

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{D} \quad (4.5)$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{D} \quad (4.6)$$

$$\phi = \phi \quad (4.7)$$

con r_1 y r_2 las distancias de algún punto en el espacio a cada uno de los focos.

En la figura 4.1 se muestran las características geométricas de la molécula H_2 confinada dentro de una cavidad esferoidal prolata definida por $\xi = \xi_0$ con distancia interfocal D y eje mayor $C = D\xi_0$. Considerando la misma notación que en el capítulo 3, los núcleos Z_a y Z_b están colocados a una distancia d_a y d_b a la izquierda y derecha del origen, respectivamente, tal que la distancia internuclear es $R = d_a + d_b$ y (r_1, r_2) , (r_1^*, r_2^*) denotan las distancias de cada electrón a cada foco, respectivamente.

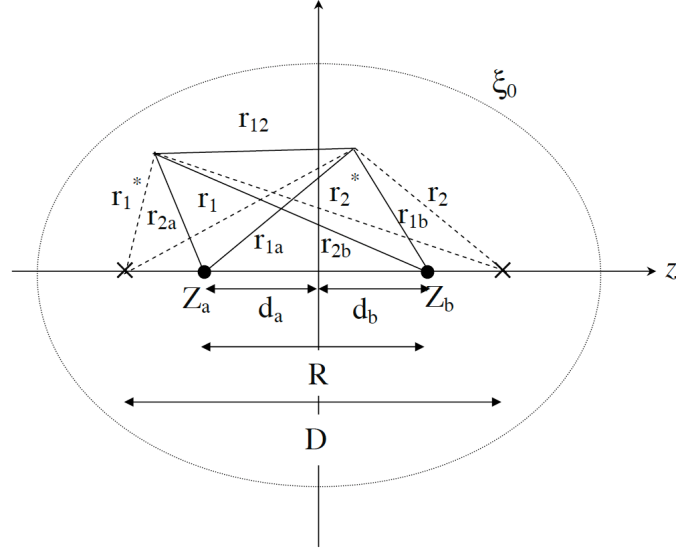


Figura 4.1: Características geométricas de la molécula H_2 confinada en una cavidad esferoidal prolata definida por $\xi = \xi_0$. Las cargas nucleares $Z_a = Z_b = 1$ están localizadas a una distancia d_a y d_b respecto del origen, respectivamente. R es la distancia internuclear y D es la separación interfocal. $r_{1a(b)}$ y $r_{2a(b)}$ son las distancias del electrón 1 y 2 al núcleo $a(b)$, respectivamente y $r_{1(2)}$, $r_{1(2)}^*$ las correspondientes distancias a los focos. r_{12} es la distancia electrón-electrón.

Entonces, considerando simetría azimutal, el Hamiltoniano para un electrón está dado por la ecuación (4.4) y en coordenadas esferoidales prolatas tiene la forma explícita siguiente:

$$h_2^+(i) = -\frac{2}{D^2(\xi_i^2 - \eta_i^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi_i} (\xi_i^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi_i} + \frac{\partial}{\partial \eta_i} (1 - \eta_i^2) \frac{\partial}{\partial \eta_i} \right] - \frac{1}{r_{ia}} - \frac{1}{r_{ib}} + V_c(\xi_i = \xi_0), \quad (4.8)$$

con $(i = 1, 2)$ y donde r_{ia} y r_{ib} quedan ahora representados en términos de las nuevas coordenadas como:

$$r_{1a} = \sqrt{D^2(\xi_1^2 + \eta_1^2 - 1)/4 + d_a^2 + d_a D \xi_1 \eta_1} \quad (4.9)$$

$$r_{1b} = \sqrt{D^2(\xi_1^2 + \eta_1^2 - 1)/4 + d_b^2 - d_b D \xi_1 \eta_1} \quad (4.10)$$

$$r_{2a} = \sqrt{D^2(\xi_2^2 + \eta_2^2 - 1)/4 + d_a^2 + d_a D \xi_2 \eta_2} \quad (4.11)$$

$$r_{2b} = \sqrt{D^2(\xi_2^2 + \eta_2^2 - 1)/4 + d_b^2 - d_b D \xi_2 \eta_2}. \quad (4.12)$$

En virtud de las ecuaciones (4.3) y (4.4), la función de onda de prueba para la molécula H_2 se propone como el producto de orbitales tipo H_2^+ de un electrón, es decir:

$$\Psi(1,2) = f_{H_2^+}(1)f_{H_2^+}(2) \quad (4.13)$$

con $f_{H_2^+}(i)$ la función de onda de prueba para un electrón en el estado $1s\sigma_g$ del H_2^+ confinado definida en el capítulo 3 como [59]:

$$f_{H_2^+} \approx [\psi_a(i) + \psi_b(i)]f(i, \xi_0); i = (1,2), \quad (4.14)$$

donde, de acuerdo a Dickinson y Weinhold [78, 79],

$$\psi_{a(b)}(i) = 1s_{a(b)}(i) + c2p_{a(b)}(i) \quad (4.15)$$

es una combinación lineal de orbitales normalizados $1s$ y $2p$ tipo hidrogenoides (LCAO) centrados en las posiciones nucleares $a(b)$ (d_a y d_b de la figura 4.1), los cuales explícitamente tienen la forma:

$$1s_{a(b)}(i) = (\alpha^3/\pi)^{1/2}e^{-\alpha r_{ia(b)}}, \quad (4.16)$$

$$2p_{a(b)}(i) = (\beta^5/\pi)^{1/2}r_{ia(b)}\cos\vartheta e^{-\alpha r_{ia(b)}}. \quad (4.17)$$

donde $r_{ia(b)}$ en la ecuación (4.16) y (4.17) tienen el mismo significado que en el capítulo 3, $\vartheta_{ia(b)}$ denota el ángulo polar entre $r_{ia(b)}$ y R está medido a partir de cada posición nuclear, con α , β y c los parámetros variacionales. El factor $f(i, \xi_0)$ en ec. (4.14) es la función de corte tal que se satisfaga las condición de Dirichlet $\Psi(1,2) = 0$ cuando $\xi_i = \xi_0$.

Recordemos, a partir de la discusión en el capítulo 3, que la ecuación (4.14), construida empleando las ecuaciones (4.15)-(4.17), tiene la estructura LCAO propuesta por Dickinson como función de onda variacional para el estado base del H_2^+ , la cual incluye orbitales atómicos tipo $2p$ para favorecer la polarización y la redistribución de

la carga electrónica entre las cargas nucleares. En este sentido, los parámetros variacionales α y β pueden ser físicamente considerados como orbitales del carozo ($1s$) y de polarización ($2p$) [78, 79], respectivamente. El parámetro c es un factor de peso para tomar en cuenta el acumulamiento de carga en la región del enlace. Esta última interpretación para el parámetro c es atribuida a Rose [91], quien fue el primero en proponerla en su trabajo relacionado sobre la molécula de hidrógeno, y precursor del tratamiento de Dickinson para el ion H_2^+ . En el tratamiento variacional de Rosen, la función de onda para la molécula H_2 fue representada en términos de productos de orbitales tipo hidrogenoides dados por la ecuación (4.15) (con la misma interpretación física para el parámetro c) como:

$$\Psi_R(1, 2) \approx \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (4.18)$$

la cual no contiene algún término iónico y solo términos puramente covalentes [92]. Notemos, sin embargo, que la construcción de nuestra función de onda prueba para la molécula H_2 como el producto indicado por la ecuación (4.13) tiene la siguiente estructura:

$$\Psi(1, 2) \approx \Psi_R(1, 2) + \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2) \quad (4.19)$$

donde $\Psi_R(1, 2)$ es el término covalente de Rosen dado por la ecuación (4.18) y los dos últimos términos corresponden a una configuración iónica. Aunque términos iónicos similares han sido introducidos en orbitales atómicos tipo $1s$ [92, 93], nosotros observamos que los términos iónicos provenientes de nuestra función de onda en la ecuación (4.19) mezcla orbitales atómicos $1s$ y $2p$ a través del parámetro c . Esto significa que ahora el parámetro c se puede reinterpretar como una mezcla entre un factor de peso que toma en cuenta la deformación de la función de onda a lo largo del eje internuclear y la contribución al carácter iónico de la función debido a la polarización. Más adelante se presenta una discusión sobre la plausibilidad de esta interpretación.

Continuando con nuestro tratamiento, es sencillo demostrar que la ecuación (4.14) en coordenadas esféricas prolatas es:

$$f_{H_2}^+ \approx \left[(\alpha^3/\pi)^{1/2} (e^{-\alpha r_{1a}} + e^{-\alpha r_{1b}}) + c(\beta^5/\pi)^{1/2} \left[(d_a + D\xi_i\eta_i/2)e^{-\beta r_{1a}} + (d_b - D\xi_i\eta_i/2)e^{-\beta r_{1b}} \right] \right] (1 - \xi_i/\xi_0) \quad (4.20)$$

con r_{1a} , r_{1b} , r_{2a} y r_{2b} dados por las ecuaciones (4.9- 4.12) respectivamente, y el último factor es la función de corte tal que la función de onda total se haga cero en la frontera cuando $\xi_i = \xi_0$.

Normalizando en forma apropiada la función de onda dada por la ecuación (4.13) dentro del volumen definido por la cavidad de confinamiento, la energía total asociada con el Hamiltoniano de la molécula H_2 (ec. 4.3) es:

$$E = 2E_{H_2^+} + \langle \Psi(1,2) | r_{12}^{-1} | \Psi(1,2) \rangle + R^{-1} \quad (4.21)$$

donde el primer término de la derecha corresponde a dos veces la energía electrónica del ion H_2^+ confinado y el segundo término es el de repulsión electrón-electrón calculado de la forma usual usando la expansión multipolar en coordenadas esferoidales prolatas con $m = 0$ [94]:

$$r_{12}^{-1} = \frac{2}{D} \sum_l (2l+1) P_l(\xi_<) Q_l(\xi_>) P_l(\eta_1) P_l(\eta_2) \quad (4.22)$$

donde $P_l(\xi)$ y $Q_l(\xi)$ son las funciones de Legendre de primera y segunda especie, respectivamente. Una vez que la cavidad de confinamiento esta definida por la distancia focal D y excentricidad $1/\xi_0$, la energía total es optimizada en términos de los parámetros variacionales para valores específicos de las posiciones nucleares d_a y d_b , como:

$$\frac{\partial E(\alpha, \beta, c)}{\partial(\alpha, \beta, c)} = 0. \quad (4.23)$$

Análogamente a lo discutido en el capítulo 3, los cálculos se llevaron a cabo numéricamente mediante la rutina de optimización SIMPLEX incorporada a un algoritmo FORTRAN para la energía total.

4.3. Resultados y discusión.

4.3.1. La molécula de H_2 libre.

Para la molécula libre, fijemos las posiciones nucleares en los focos como $D = R$ y $d_a = d_b = R/2$. Un primer paso importante para verificar la validez del método que aquí se propone es comparar sus predicciones para los valores de la energía en el caso libre con cálculos precisos e independientes, preferentemente al mismo nivel de aproximación ya que nosotros no consideramos algún tipo de correlación en nuestra función de onda. Para este propósito, seleccionamos los valores reportados por Kolos y Roothaan (KR) [90] quienes emplearon una expansión SCF de 9-términos para el estado base de la molécula H_2 sin incluir correlación. También, para conocer los efectos de la correlación (no presentes en este trabajo) consideramos importante comparar nuestros resultados con los cálculos precisos con correlación hechos por KR y Kolos y Wolniewicz (KW) [95] quienes usaron, respectivamente, una expansión tipo James-Coolidge de 40 y 72-términos para la función del estado base.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados de este trabajo comparados con los cálculos antes mencionados para un amplio rango de distancias internucleares incluyendo un barrido fino en torno del valor del mínimo de la energía. Para distancias nucleares dentro del rango $0.4 \leq R \leq 3.2$, se comparan nuestras predicciones (columna 4) con cálculos SCF (columna 2) y con los más precisos de KR (columna 3), mientras que para el rango $0.4 \leq R \leq 8.0$ se comparan con los cálculos de KW mostrados (columna 3). Además, para el rango antes mencionado, se incluyen los resultados Hartree-Fock SCF reportados por Das y Wahl (DW) [96] para comparar con ellos (columna 2). Por completez y como referencia numérica, incluimos en esta tabla (columnas 6-8) los valores de los parámetros variacionales (α , β , c) asociados a la función de onda para cada uno de los valores de la energía reportados.

Tabla 4.1: Energía del estado base para la molécula H_2 libre como función de la distancia internuclear obtenida en este trabajo comprada con la refencia SCF y los cálculos más precisos. Los correspondientes parámetros variacionales para función de onda de este trabajo son mostrados por completez. Se muestra el valor del mínimo. El signo menos indica que los valores de la energía son negativos.

$R(ua)$	$-E_{SCF}(ua)$	$-E_{exacta}(ua)$	$-E^{este\ trabajo}(ua)$	$-\Delta E^e(ua)$	α	β	c
0.012	-	-	-80.4875	-	1.671141	4.463323	0.433459
0.1	-	-	-7.1813	-	1.655208	4.385425	0.054499
0.2	-	-	-2.2478	-	1.618451	4.197623	0.031445
0.4	0.078693 ^a	0.116159 ^c	0.0756	0.0496	1.525437	3.716163	0.024748
0.6	0.729990 ^a	0.769577 ^c	0.7278	0.0412	1.434956	3.220625	0.027304
1.0	1.085138 ^a	1.124517 ^c	1.0843	0.0402	1.286319	2.435291	0.037611
1.2	1.125029 ^a	1.164930 ^c	1.1244	0.0405	1.227999	2.171553	0.042264
1.3	1.132024 ^a	1.172323 ^c	1.1315	0.0408	1.201954	2.050866	0.044644
1.35	-	1.173934 ^c	1.1329	0.0410	1.189300	1.997180	0.045764
1.375	1.133642 ^a	-	1.133(180)	-	1.183804	1.978231	0.046042
1.4	1.133630 ^a	1.174442 ^c	1.133(181)	0.0412(6)	1.177966	1.954177	0.046517
1.425	1.133379 ^a	-	1.1329	-	1.172289	1.930873	0.046967
1.45	1.132908 ^a	1.174022 ^c	1.1325	0.0415	1.166725	1.907694	0.047418
1.5	1.131375 ^a	1.172828 ^c	1.1310	0.0418	1.155840	1.865973	0.048212
1.6	1.126352 ^a	1.168538 ^c	1.1259	0.0426	1.135731	1.793079	0.049410
2.0	1.091648 ^a	1.137999 ^c	1.0911	0.0469	1.068244	1.544794	0.053331
2.4	1.049331 ^a	1.102084 ^c	1.0488	0.0533	1.016415	1.358196	0.055541
3.2	0.971512 ^a	1.044395 ^c	0.9704	0.0740	0.947725	1.111541	0.055929
4.0	0.909130 ^b	1.016388(880) ^d	0.9102	0.1062	0.905353	0.945089	0.054761
6.0	0.819032 ^b	1.000835(207) ^d	0.8214	0.1794	0.860781	0.647894	0.052791
8.0	0.779582 ^b	1.000055(560) ^d	0.7827	0.2174	0.853059	0.434823	0.051521

(a) cálculos SCF de Ref. [90]; (b) cálculos SCF de Ref. [96].

(c), (d) cálculos precisos usando una base tipo James-Coolidge de 40 y 72 términos de la Ref. [90] y [95], respectivamente.

(e) $\Delta E = E_{exactas} - E^{este-trabajo}$. Para $R \leq 3.2$ estos valores corresponden cercanamente a los valores de la energías de correlación reportados en Ref. [90].

De los resultados mostrados en la tabla 4.1, en general se observa un buen acuerdo con los valores SCF de la energía de KR en todos los casos con una diferencia promedio del 0.05% y con una mejora respecto a los valores SCF de DW. Es interesante notar que la posición de equilibrio y energía interpoladas de los valores SCF de KR son ($R_e^{SCF} = 1.386ua$, $E_e = -1.13366ua$) los cuales son muy cercanos a los valores correspondientes obtenidos en este trabajo ($R_e = 1.388ua$, $E_e = -1.1332ua$). Por otra parte, la diferencia ΔE (columna 5) entre las energías obtenidas en este trabajo y las

obtenidas por KR usando una función de onda de 40-términos con correlación son muy cercanas a las energías de correlación reportadas por estos autores [90] para $0.4 \leq R \leq 3.2ua$. Para $0.4 \leq R \leq 8.0ua$, hay una ligera diferencia relativa a los cálculos más precisos de 72-terminos reportados por KW, manteniendo una tendencia creciente consistente con los valores reportados por KR [90].

Los resultados mostrados en la tabla 4.1 muestran una tendencia en la energía conforme R crece hacia $0.2ua$ por encima de la energía de disociación para el caso de dos átomos de hidrógeno separados en su estado base. Este resultado es conocido en teoría de orbitales moleculares [92] por lo que no es inesperado, debido a los términos covalente y iónico inherentes que están incorporados en la función de onda molecular antes discutida ec. (4.19). Entonces, para la molécula libre, la función de onda prueba propuesta aquí no proporciona la energía correcta de disociación en límite de $R \rightarrow \infty$. Sin embargo, para la molécula H_2 confinada este aspecto no es tan relevante, por que en este caso las distancias internucleares no son tan grandes. Por otro lado, el límite de átomo unido ($R \rightarrow 0$) se satisface correctamente como se muestra en la tabla 4.1, el valor que se obtienen en este límite para energía electrónica es $E = -2.8458ua$ para la distancia internuclear $R = 0.012ua$. Esta energía está cercana a la correspondiente energía variacional $E_{He,var} = -2.8476ua$ para el átomo libre $He(1s^2)$, obtenida empleando una función de onda prueba como el producto de dos orbitales $1s$ dado por la ec. (4.16) con carga efectiva $\alpha_{He} = 1.6875ua$ [92] para cada uno de los electrones.

En este momento, vale la pena hacer un análisis de las características de los parámetros variacionales (α , β , c) a través de la tendencia numérica que muestran por medio de la tabla 4.1. En la figura 4.2 se muestra cuantitativamente y cualitativamente el comportamiento de los parámetros variacionales en función de la distancia internuclear. Como se puede ver de esta figura, el parámetro α tiene un máximo ($\alpha = 1.67114$, $R = 0.012$) cerca del límite de átomo unido. Este valor máximo está cercano al valor correspondiente a la carga nuclear efectiva del átomo de He

antes mencionado. Posteriormente decrece monotónicamente conforme la distancia internuclear se incrementa, convergiendo lentamente hasta tomar un valor de saturación entre 0.8 y 0.9 en lugar de 1 que es el valor que esperaríamos para el átomo de hidrógeno libre. De hecho, la razón de este comportamiento se basa en el carácter iónico que tiene la función de onda propuesta ec.(4.19), que favorece la disociación con un producto de núcleo solo y un anión H^- cuya carga nuclear efectiva es menor que la unidad. Nótese que $\alpha \approx 1.0$ en $R \approx 2.6$, la cual puede ser vista heurísticamente como la distancia internuclear (indicada por la flecha A en la figura 4.2) a partir de la cual (para valores mayores de R) los términos iónicos en la función de onda comienzan a predominar y debajo de la cual los términos covalentes tienen un rol significativo, es decir: desde que se forma el enlace, hasta distancias internucleares donde nuevamente los términos iónicos prevalecen hasta alcanzar el límite de átomo unido. Esta descripción heurística es consistente con el comportamiento observado en el parámetro c el cual (de acuerdo a nuestra interpretación) está íntimamente relacionado con la contribución covalente y iónica debido a la extensión espacial y deformación de los orbitales de polarización (β).

Nuestra explicación para tal comportamiento es la siguiente: de la figura 4.2, se observa que el parámetro c tiende a ser constante ($c \approx 0.05$) para distancias internucleares que están en el intervalo $2.5 \leq R \leq 8.0$, que es la región donde predomina la contribución de términos iónicos (los cuales también incluyen contribuciones de los orbitales de polarización $2p$ relacionados con el parámetro β), de acuerdo a nuestra interpretación heurística. Por lo tanto, en esta región se observa una deformación de la función de onda con factor de peso constante (c) a lo largo de eje internuclear. Sin embargo, en la región $0.4 \leq R \leq 2.5$, se observa que el parámetro c disminuye, esto sugiere que la contribución del orbital $2p$ pierde peso y por lo tanto la función de onda se deforma menos a lo largo del eje internuclear (ver el parámetro β la misma región) con una consecuente reducción de la contribución de la polarización del orbital $2p$ a los términos iónicos de manera que se favorece la formación del enlace. El rápido incremento de dicho parámetro para valores de distancias internucleares pequeñas

(indicadas por la flecha B en la figura 4.2) indica una tendencia a compensar el dominio del carácter $1s$ de los términos iónicos en la función de onda en esta región alcanzando finalmente la configuración de átomo unido $He(1s^2)$. Mediante este análisis, consideramos que la interpretación física atribuida a los parámetros α , β y c es lo suficientemente razonable para continuar nuestro estudio.

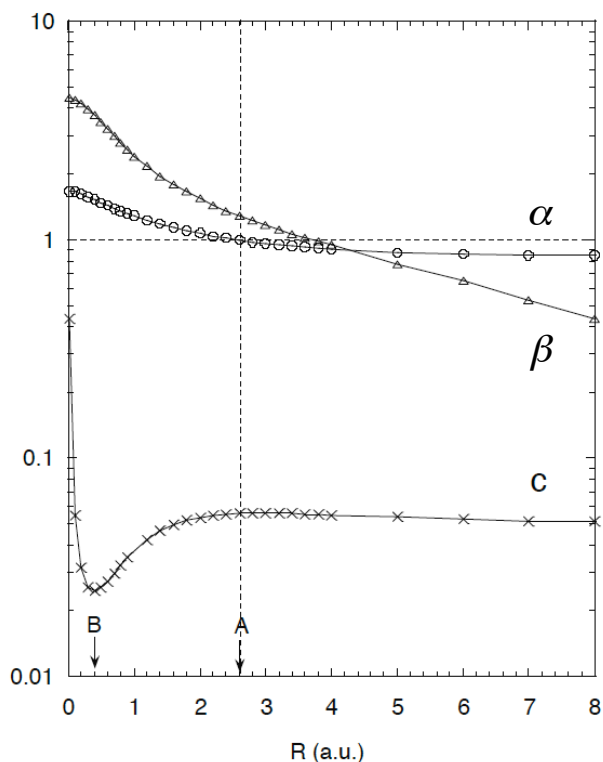


Figura 4.2: Parámetros variacionales α , β y c en función de la distancia internuclear para el caso de la molécula H_2 libre en el estado base. Las flechas A y B corresponden al intervalo en el cual domina el carácter iónico de la función de onda prueba de este trabajo para grandes y pequeñas distancias internucleares, respectivamente. El eje vertical está en escala logarítmica.

De acuerdo con todo lo discutido anteriormente, consideramos que la función de onda prueba aquí utilizada para el estudio de la molécula H_2 libre contiene las características físicas adecuadas y tiene la capacidad de proveer buenos valores de la energía para el estado base con relación a cálculos SCF independientes que no incluyen correlación. Por otra parte, una prueba de la calidad de la función de onda prueba es la condición de cúspide de Kato [86]. Para la función de onda prueba utilizada en

este trabajo, y en $R_e = 1.388$, se observó que el valor de la condición de cúspide es -0.9742 siendo 2.6% mayor que el valor SCF obtenido por KR (-0.9999) en ($R_e = 1.4$), lo cual es muy razonable, considerando los buenos resultados obtenidos para la energía.

Es pertinente mencionar aquí que el análisis hasta ahora realizado para el estado base (no correlacionado) de la molécula H_2 libre parece ser bastante satisfactorio considerando la simplicidad de la presente aproximación. Esto indica que el método aquí propuesto es adecuado para el estudio de las propiedades de la molécula confinada.

4.3.2. La molécula de H_2 confinada.

Antes de considerar el caso general de la molécula H_2 dentro de una cavidad esferoidal prolata con posiciones nucleares arbitrarias a lo largo del eje mayor, primero debemos de calcular los correspondientes valores de la energía del estado base de la molécula cuando los núcleos se encuentran colocados en los focos ($d_a = d_b = D/2$) de acuerdo con LeSar y Herschbach([60], [61]) y Pang[62] con la finalidad de lograr mayor confiabilidad del método aquí propuesto. Dentro de este esquema, recordamos que una vez que el eje mayor ($D\xi_0; D = R = d_a + d_b$) se fija, las variaciones de la distancia internuclear ($R = D$) necesariamente implican un cambio en la excentricidad ($1/\xi_0$), lo que corresponde una cavidad con geometría distinta.

La tabla 4.2 muestra los valores optimizados que se obtuvieron en este trabajo para la energía de equilibrio y la correspondiente longitud de enlace para varios valores del eje mayor y se comparan con los correspondientes cálculos variacionales más precisos hechos por LeSar y Herschbach [60, 61] (indicados como LH) y los cálculos exactos QMC hechos por Pang [62] (indicados como TP). En general se observa un buen acuerdo entre nuestros cálculos y los obtenidos por los autores antes mencionados, si consideramos que la función de onda prueba aquí utilizada no posee correlación. De hecho si tomamos los cálculos de difusión cuántica Monte Carlo (QMC) realizados

por Pang como la referencia exacta, las diferencias entre las energías obtenidas en este trabajo y las consideradas como exactas se encuentran dentro de $0.04ua$ (ver la ultima columna en la tabla 4.2) ésto pasa para todos los valores del eje mayor, lo cual corresponde a los valores de la energía de correlación esperada [60]. Notemos que, en general, las distancias internucleares de equilibrio obtenidas en este trabajo son ligeramente menores que las obtenidas por los autores antes mencionados. Esto puede ser debido a la falta de términos de correlación en la función de onda prueba que utilizamos, como también puede notarse de los cálculos en el caso libre SCF.

Tabla 4.2: Energía del estado base y la longitud de enlace de equilibrio obtenidas en este trabajo para la molécula H_2 confinada dentro de cavidades esferoidales prolatas con paredes impenetrables con los núcleos colocados en los focos para distintos valores del eje mayor ($R\xi_0$). Se muestran los valores obtenidos por LeSar y Herschbach [60, 61] y Pang [62] sólo para comparar

$R\xi_0(ua)$	$R_{LH}^a(ua)$	$E_{LH}^a(ua)$	$R_{TP}^b(ua)$	$E_{TP}^b(ua)$	$R^{este-trabajo}(ua)$	$E^{este-trabajo}(ua)$	$\Delta E^c(ua)$
∞	1.403	-1.1716	1.4010	-1.1746	1.388	-1.1332	0.041(4)
12	1.403	-1.1685	-	-	1.386	-1.1322	-
10	1.395	-1.1638	1.3895	-1.1702	1.372	-1.1292	0.041(0)
8	1.355	-1.1440	1.3503	-1.1533	1.321	-1.1102	0.043(1)
6	1.208	-1.0440	1.1771	-1.0523	1.177	1.0079	0.044(4)
4	0.893	-0.4749	0.8949	-0.4790	0.885	-0.4321	0.046(9)
3	0.686	0.6474	-	-	0.683	0.6934	-
2	0.455	4.5947	0.4493	4.5944	0.454	4.6433	0.048(9)

(a) Cálculos variacionales de Refs. [60, 61].

(b) Cálculos exactos QMC de Ref. [62].

(c) $\Delta E = R_{TP} - E^{este-trabajo}$. A pesar de las diferencias en las distancias focales entre este trabajo y las referencias [60, 61] correspondiendo a un cambio ($\approx 2\%$)

en la excentricidad, estos valores dan una idea de la magnitud de la energía de correlación para cada tamaño y forma de la cavidad.

Ahora nos preguntamos cuáles son la distancias internucleares y las energías óptimas para cada una de las geometrías optimizadas arriba con núcleos en los focos (caracterizadas por el eje mayor $D\xi_0$ y la distancia focal $D = R$ de la tabla 4.2) cuando las cargas nucleares están fuera de los focos y las posiciones nucleares se relajan

libremente. De acuerdo con esta idea, empleando el método propuesto aquí, se optimizó la energía total del estado base para diferentes distancias internucleares hasta encontrar una nueva distancia de equilibrio y energía óptimas. La tabla 4.3 muestra los resultados de este cálculo, donde $D\xi_0$ y D indican ahora el eje mayor y la distancia focal que están fijos, respectivamente, usados en cada caso. Comparando con los resultados correspondientes cuando las cargas nucleares están en los focos (tabla 4.2) podemos notar que, fijando un esferoide de confinamiento, la posición nuclear y la energía de equilibrio no necesariamente coinciden con las obtenidas en la tabla 4.2. En general, la distancia internuclear de equilibrio se incrementa respecto al caso en que los núcleos están en los focos con la energía correspondiente más baja. Esto es más notable para confinamiento fuerte.

Tabla 4.3: Longitudes de enlace (R_e) y las correspondientes energías obtenidos en este trabajo para un eje mayor ($D\xi_0$) después de permitir que los núcleos se relajen para el caso fuera de focos. D es la distancia internuclear de equilibrio obtenida del caso con los núcleos en los focos.

$D\xi_0(ua)$	$D(ua)$	$R_e(ua)$	$E_e(ua)$
12	1.386	1.391	-1.1322
10	1.372	1.376	-1.1292
8	1.321	1.323	-1.1102
6	1.177	1.187	-1.0081
4	0.885	0.913	-0.4333
3	0.683	0.726	0.6878
2	0.454	0.508	4.6142

Claramente, el grado de libertad adicional que se incluye al desacoplar las posiciones nucleares de los focos implica que el tamaño y forma de la cavidad de confinamiento es independiente de la posición de las cargas nucleares constituyendo una importante mejora en el modelo. Esto permite tener control en la forma y tamaño de la cavidad mientras se varían la posición de los núcleos. Como un ejemplo, analice-

mos el comportamiento del estado base de la molécula H_2 confinada por una cavidad esferooidal prolata de forma fija y tamaño variable.

Seleccionemos un conjunto de cavidades esferooidales prolatas con excentricidad fija ($e = 1/\xi_0 = 0.5$) pero de distinto tamaño definido por su eje mayor $D\xi_0 = 2, 3, 4, 6$ y $12ua$. De esta manera, todas la cavidades mantienen la misma relación respecto al cambio en el volumen. La tabla 4.4 presenta las correspondientes distancias internucleares y energías de equilibrio obtenidas en este trabajo. Como referencia numérica, se incluyen en la tabla los valores de los parámetros variacionales.

Tabla 4.4: Energía del estado base y distancias internucleares de equilibrio para la molécula H_2 dentro de cavidades esferooidales prolatas con excentricidad fija ($1/\xi_0 = 0.5$) pero con distinto eje mayor ($D\xi_0$). Se muestran los correspondientes parámetros variacionales.

$D\xi_0(ua)$	$R_e(ua)$	$E_e(ua)$	α	β	c
12	1.381	-1.1268	1.267374	0.246805	4.508116
6	1.153	-0.9392	1.624598	0.242904	37.151507
4	0.880	-0.1938	2.060296	0.298648	83.890642
3	0.704	1.2141	0.771321	1.518493	0.252780
2	0.490	5.9899	0.779681	1.517198	0.575386

La figura 4.3 muestra con más detalle la evolución de la energía base como función de los cambios en la distancia internuclear para el conjunto de tamaños de la cavidad que en este trabajo seleccionamos. Cada una de las curvas que se muestran en la figura 4.3 corresponde a una cavidad de confinamiento con eje mayor y distancia focal fijos, de manera que cada una representa una cavidad con la misma forma pero distinto tamaño. Claramente, este aspecto constituye una ventaja sobre cálculos previos en los cuales los núcleos están en los focos.

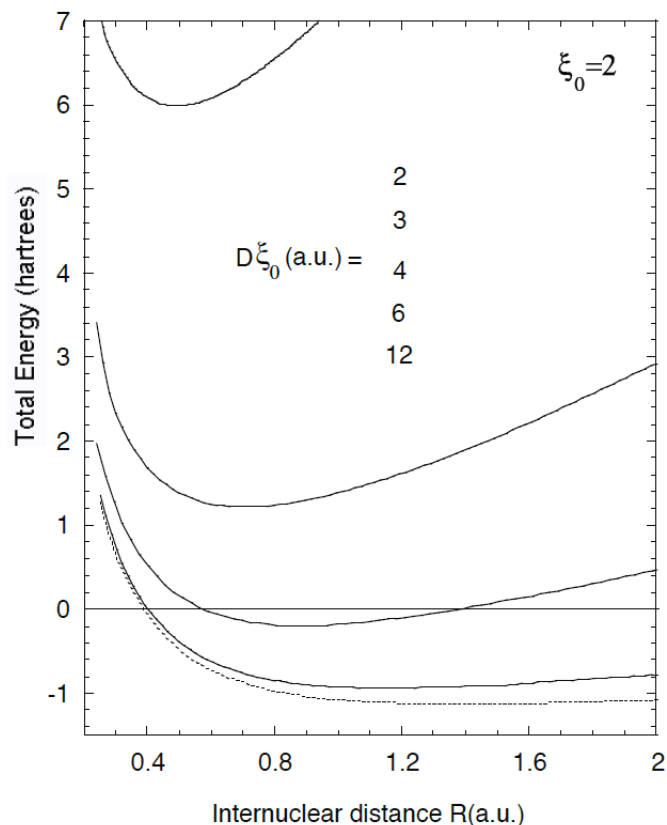


Figura 4.3: Energía del estado base de la molécula H_2 vs. la distancia internuclear para diferentes tamaños de la cavidad de confinamiento definidas por el eje mayor $D\xi_0$ y todas con la misma excentricidad.

4.4. Propiedades vibracionales.

El tratamiento anterior es la mejor forma para analizar el efecto del tamaño y forma de la cavidad de confinamiento (así como la importancia de dejar que se relajen los núcleos respecto a su posición) sobre las propiedades vibracionales de la molécula confinada.

Hemos obtenido la constante de rotación B_e , la frecuencia vibracional ω_e , la constante anarmónica $\omega_e x_e$ y la frecuencia Raman ω_R para el conjunto de tamaños de la cavidad en las siguientes situaciones, los cuales hemos identificado como:

Cálculo I:

Usando la distancia internuclear de equilibrio con los núcleos en los focos ($D = R_e$ mostradas en la tabla 4.2).

Cálculo II:

Usando la posición de equilibrio del cálculo fuera de focos después que se han relajado, empleando la geometría de la cavidad obtenida del cálculo con núcleos en los focos (R_e de la tabla 4.3 con distancia focal D igual a la longitud de enlace del cálculo con núcleos en los focos).

Cálculo III:

Usando las distancias internucleares de equilibrio fuera de focos para cavidades con excentricidad fija $1/\xi_0 = 0.5$ (R_e de la tabla 4.4).

Las propiedades vibracionales fueron obtenidas después de construir la curva de energía potencial realizando un barrido fino de 20 a 25 puntos en torno al valor del mínimo $\pm 12\%$ para un tamaño de cavidad dado, para después realizar un ajuste a la expansión de tres términos de Dunham [60, 97]

$$v = a_0\lambda^2(1 + a_1\lambda + a_2\lambda^2), \quad (4.24)$$

donde $\lambda = (R - R_{eq})/R_{eq}$. También, por completez, fue calculada la presión asociada para cada tamaño de cavidad empleando la expansión del virial [82] como $P = (\langle T \rangle + E)/3V$, donde $\langle T \rangle$ es el valor de expectación de la energía cinética, E es la energía total y V es el volumen de la cavidad.

En la tabla 4.5 se muestran los resultados para los casos antes mencionados, también se incluyó el caso de la molécula libre. Para el *Cálculo I* comparamos con los cálculos de LeSar y Herschbach [60, 61] correspondientes, los cuales están incluidos en la tabla.

Tabla 4.5: Constante rotacional (B_e), frecuencia vibracional (ω_e), constante anarmónica ($\omega_e\chi_e$), frecuencia Raman (ω_R) y la presión asociada (P) obtenidas en este trabajo para la molécula H_2 confinada en cavidades esferoidales prolatas de tamaño distinto con los núcleos en los focos y fuera de ellos cuando se relajan. Se muestran los resultados reportados por LeSar y Herschbach [60] sólo para comparar con el caso de núcleos en los focos. Son mostradas las distancias internucleares de equilibrio para cada caso por completez.

$D\xi_0(ua)$	$R_e(ua)$	$B_e(cm^{-1})$	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e\chi_e(cm^{-1})$	$\omega_R(cm^{-1})$	$P(Kbar)$
∞	1.403 ^a	60.64	4415	138	4139	0
	1.388 ^b	62.09	4592	121	4349	0
12	1.403 ^a	60.66	4470	152	4166	1.6
	1.386 ^b	62.20	4616	127	4363	1.7
	1.391 ^c	61.78	4683	134	4416	1.7
	1.381 ^d	62.71	4607	91	4425	2.5
6	1.208 ^a	81.80	6684	118	6448	550
	1.177 ^b	86.24	6905	93	6719	570
	1.187 ^c	84.90	6969	176	6617	570
	1.153 ^d	89.96	6987	168	6652	1000
4	0.893 ^a	148.07	12276	108	12060	7700
	0.885 ^b	152.63	12109	90	11929	7800
	0.913 ^c	226.80	11552	222	11107	7800
	0.880 ^d	154.39	11679	225	11229	12000
3	0.686 ^a	253.71	19819	169	19481	35000
	0.683 ^b	256.25	19216	113	18990	36000
	0.726 ^c	226.80	17343	188	16967	36000
	0.704 ^d	245.48	17308	249	16810	64000
2	0.455 ^a	576.36	39040	267	38506	380000
	0.454 ^b	579.58	37969	158	37652	380000
	0.508 ^c	462.49	30987	157	30673	380000
	0.490 ^d	497.39	31285	224	30837	570000

(a) Ref. [60] con las posiciones de los núcleos en los focos ($D = R_e$).

(b) Este trabajo con las posiciones de los núcleos en los focos ($D = R_e$) con R_e tomada de la tabla 4.2.

(c) Este trabajo con cavidades con distancia focal fija (D de la tabla 4.3) y los núcleos fuera de focos ($R_e = 4.3$).

(d) Este trabajo con cavidades con excentricidad fija ($1/\xi_0 = 0.5$) y cargas nucleares fuera de focos con distancia internuclear relajada.

Notemos de aquí que los resultados mostrados en la tabla, para el *Cálculo I y II*, corresponden al caso en que las cavidades son casi esféricas con diámetro $D\xi_0$ (con

excentricidad entre 0.1 y 0.2) en contraste con el caso más excéntrico tratado en el *Cálculo III* para cajas con eje mayor $D\xi_0$. Primero notemos que las constantes vibracionales obtenidas aquí para la molécula libre muestran cualitativamente un buen acuerdo con las obtenidas por LH considerando la naturaleza aproximada de nuestro tratamiento. También, como un segundo chequeo para valorar nuestros resultados, se observa un buen acuerdo cualitativo entre los valores reportados por LH y nuestro *Cálculo I* con mayor diferencias en los términos anarmónicos. Curiosamente, los resultados con posiciones nucleares relajadas fuera de focos en cavidades casi esféricas (*Cálculo II*) y las excéntricas (*Cálculo III*) muestran una cercanía cuantitativamente aun cuando la presión es casi 1.6 veces mayor (en promedio), ésto para las cavidades más excéntricas mostradas en este trabajo comparadas con las casi esféricas. Lo observado indica que es más importante que los núcleos se relajen y no la forma de la cavidad de confinamiento. Finalmente, se observa un pequeño incremento en las constantes vibracionales cuando el volumen se reduce (incrementando la presión) siendo consistente con los dos últimos cálculos fuera de focos, (en cada uno se mantiene las mismas características para las cavidades de confinamiento) cuando se compara con el cálculo en los focos.

Consideramos que los resultados obtenidos hasta aquí indican una mejor propuesta para el estudio de las propiedades electrónicas y vibracionales de la molécula de H_2 confinada. Aunque los efectos de correlación no han sido incluidos en el presente cálculo piloto consideramos que una forma natural de incluirlos es por medio del factor $\Omega(r_{12})$ de Jastrow [98] en la ec.(4.13) tal que ésta sea:

$$\Phi(1, 2) = f_{H_2^+}(1)f_{H_2^+}(2)\Omega(r_{1,2}), \quad (4.25)$$

con

$$\Omega(r_{12}) = 1 - \frac{r_{12}}{2}exp(-ar_{12}), \quad (4.26)$$

como sugirió Hirschfelder [99], donde r_{12} es la distancia interelectrónica y a es un

parámetro variacional. Al incorporar los efectos de la correlación en este trabajo implicaría dificultades extras al evaluar las integrales que contengan el término r_{12} proveniente de la ec.(4.26) dentro del volumen de confinamiento, siguiendo el mismo procedimiento para la molécula libre, mientras que el término de corte, $f(i, \xi_0)(i = 1, 2)$, en la ecuación (4.14) garantiza que se cancele en la frontera.

Es interesante hacer notar que, la ecuación (4.26) fue exitosamente utilizada por Siebbeles y Le Sech [100] en el estudio de la molécula H_2 libre, quienes realizaron una aproximación CI usando los orbitales exactos del H_2^+ como base. De acuerdo al trabajo de estos autores, los términos correspondientes a la ecuación (4.25) son reemplazados por los orbitales exactos ($1s\sigma_g$) del H_2^+ para cada uno de los electrones. Esto da mayor soporte al método usado para construir la función de onda aquí utilizada y motiva a emplear los orbitales exactos del H_2^+ para el estudio de la molécula de hidrógeno confinada. Este estudio se mostrará en el capítulo 5.

4.5. Conclusiones.

La energía del estado base de la molécula H_2 confinada en cavidades esferoidales prolatas con paredes impenetrables ha sido estudiada variacionalmente con las cargas nucleares fuera de los focos de la cavidad de confinamiento. Esto fue hecho mediante una función prueba variacional para dos electrones que fue construida como el producto de funciones de onda de un solo electrón correspondientes al ion H_2^+ con las cargas nucleares fuera de los focos y bajo las mismas condiciones de confinamiento. Este proceso fue validado después de comparar con los correspondientes cálculos en que las cargas nucleares están en las posiciones de los focos para el caso libre y confinado. Se mostró que, cuando se deja que los núcleos se relajen se obtienen energías y posiciones de equilibrio distintas a las del caso análogo con las cargas en los focos.

Se ha mostrado que al hacer el tamaño y forma de la cavidad independiente de

las posiciones nucleares, se tiene un mayor control para estudios sistemáticos de la conformación y propiedades moleculares al cambiar el tamaño de la cavidad para una forma fija, y viceversa. Por otra parte, se mostraron las diferencias en las propiedades vibracionales y rotacionales de la molécula confinada para diferentes tamaños de la cavidad de confinamiento cuando los núcleos están en los focos y fuera de los focos, usando las posiciones de los núcleos ya relajados. Se encontró que la relajación en las posiciones nucleares fuera de focos juegan un papel más importante que la forma de la cavidad de confinamiento sobre las propiedades de la molécula. En este sentido, los resultados de este trabajo son los primeros reportados en el caso general de la molécula H_2 confinada en cajas esferoidales prolatas con paredes impenetrables con las cargas nucleares fuera de focos.

Capítulo 5

Cálculo *ab initio* del estado base ($^1\Sigma_g^+$) y primeros estados

excitados ($^1\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^+$) de la molécula H_2 confinada en cajas

esferoidales prolatas impenetrables empleando la base de los

orbitales exactos del ion H_2^+ .

5.1. Introducción.

En los capítulos anteriores hemos discutido el tratamiento de moléculas diatómicas mono y bi-electrónicas confinadas por cavidades esféricas prolatas impenetrables. Se ha puesto especial énfasis en la generalización del estudio de estos sistemas para el caso en que las posiciones nucleares queden desacopladas de las posiciones de los focos de la cavidad. Bajo estas circunstancias, aún para el caso del ion molecular de hidrógeno, la ecuación de Schrödinger no es separable y por tanto no admite soluciones exactas, por lo que se ha recurrido al uso del método variacional para el estudio de este sistema así como para el caso de la molécula de hidrógeno bajo las mismas condiciones de confinamiento. Los resultados obtenidos, empleando este método aproximado son satisfactorios al comparar con cálculos más precisos para el caso particular en que los núcleos se encuentran anclados en los focos, lo cual nos

ha permitido concluir sobre lo adecuado de la generalización propuesta, con lo que se ha realizado un importante avance al desacoplar la posición nuclear de la forma y tamaño de la cavidad al analizar el estado base de moléculas diatómicas de uno y dos electrones (capítulos 3 y 4).

Dos aspectos pendientes en el tratamiento anterior consisten en:

- 1) Extender su generalización para el caso en que las paredes de confinamiento sean penetrables, representadas por una barrera de confinamiento de altura finita, y
- 2) Incorporar el análisis del efecto de confinamiento sobre estados excitados, particularmente para la molécula de hidrógeno.

El primer aspecto ha sido recientemente resuelto [101], con lo que se abren, por primera vez, posibilidades generales para el estudio de efectos de confinamiento en átomos y moléculas dentro de cavidades esféricas prolatas penetrables con completo control sobre tamaño y forma de la cavidad, independiente de las posiciones nucleares.

El segundo aspecto ha sido estudiado de manera exacta por E. Ley-Koo *et al.* [45] y Mateos-Cortés *et al.* [56] para el ion molecular H_2^+ considerando los núcleos fijos en los focos para cavidades impenetrables y penetrables, respectivamente. En este caso, en este trabajo de tesis se ha analizado la evolución del primer estado excitado para el caso general impenetrable, el cual es fácilmente extendible al caso penetrable empleando la metodología recientemente reportada [101]. Para la molécula de hidrógeno confinada, sin embargo, no existen tratamientos previos de efectos de confinamiento sobre estados excitados en ninguna de las condiciones (impenetrable y penetrable).

Con el fin de generar una referencia cuantitativa confiable sobre este problema, en este capítulo mostraremos el estudio de la molécula de hidrógeno confinada en cavidades esféricas prolatas impenetrables mediante un cálculo totalmente *ab-initio* empleando como base los orbitales exactos del H_2^+ . En efecto, como se ha discutido en el Capítulo 2, para el ion molecular H_2^+ la ecuación de Schrödinger se puede resolver

en forma exacta cuando las cargas nucleares se encuentran en las posiciones focales, tanto para el caso libre como el confinado. Estos orbitales constituyen una base completa y natural para construir la función de onda de la molécula de H_2 sujeta a las mismas condiciones de confinamiento. Este es un primer paso necesario para poder obtener estados excitados confinados que podrían dar información para realizar cálculos más complejos y realistas.

Mediante este tratamiento mostraremos, por primera vez, la evolución del estado base y primeros estados excitados de la molécula de hidrógeno desde su condición de libertad hasta la de confinamiento sin usar un solo parámetro variacional ni algún otro ingrediente externo, lo que da a este cálculo el carácter *ab-initio*. Primero mostramos los aspectos teóricos asociados a este trabajo, posteriormente analizamos el caso libre con la finalidad de calibrar el método al comparar con cálculos precisos disponibles en la literatura, después pasamos a analizar el caso confinado donde por primera vez se incluyen estados excitados y por último mostramos las conclusiones de este estudio.

5.2. Teoría.

Empleando la misma notación que en el capítulo 4, el Hamiltoniano electrónico para la molécula H_2 en unidades atómicas, tienen la forma:

$$H = h_2^+(1) + h_2^+(2) + \frac{1}{r_{12}}, \quad (5.1)$$

con

$$h_2^+(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{1}{r_{ia}} - \frac{1}{r_{ib}} \quad (i = 1, 2). \quad (5.2)$$

que es el Hamiltoniano para el electrón i de la la parte electrónica del H_2^+ y $1/r_{12}$ es el

término de interacción electrón-electrón.

Al escribir la ecuación (5.1) en términos de la parte electrónica asociada al ion molecular de hidrógeno, se sugiere el uso de los orbitales exactos del H_2^+ como base debido a que son soluciones de la ecuación de Schrödinger, los cuales forman un espacio de Hilbert, por lo tanto forman una base completa y la más adecuada para el estudio de la molécula H_2 .

La función de onda para la molécula de H_2 se propone como una expansión antisimetrizada de configuraciones de un electrón basadas en los orbitales exactos para el ion H_2^+ sujeto a las mismas condiciones de confinamiento:

$$\Psi(1, 2) = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i(1, 2), \quad (5.3)$$

con c_i los coeficientes de expansión y

$$\begin{aligned} \phi_i(1, 2) &= \begin{vmatrix} f_{H_2^+}^{i,k}(1)\alpha(1) & f_{H_2^+}^{i,k}(2)\alpha(2) \\ f_{H_2^+}^{i,p}(1)\beta(1) & f_{H_2^+}^{i,p}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \pm \begin{vmatrix} f_{H_2^+}^{i,k}(1)\beta(1) & f_{H_2^+}^{i,k}(2)\beta(2) \\ f_{H_2^+}^{i,p}(1)\alpha(1) & f_{H_2^+}^{i,p}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= [f_{H_2^+}^{i,k}(1)f_{H_2^+}^{i,p}(2) \mp f_{H_2^+}^{i,p}(1)f_{H_2^+}^{i,k}(2)][\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)], \end{aligned} \quad (5.4)$$

donde $f_{H_2^+}^{i,k}$ y $f_{H_2^+}^{i,p}$ corresponden a funciones exactas de H_2^+ para los estados k y p contribuyendo a la configuración “ i ” y α, β son los posibles estados de spin.

De las ecuaciones (5.3) y (5.4) la parte espacial de la función de onda para la molécula de H_2 queda representada como:

$$\Psi(1, 2) = \sum_{i=1}^n c_i [f_{H_2^+}^{i,k}(1)f_{H_2^+}^{i,p}(2) \mp f_{H_2^+}^{i,p}(1)f_{H_2^+}^{i,k}(2)], \quad (5.5)$$

donde el signo “+” corresponde a la parte espacial simétrica, asociada al estado singlete, y el signo “-” a la parte espacial antisimétrica asociada a un estado triplete,

de manera que el principio de exclusión de Pauli queda satisfecho. En adelante trabajaremos con la parte espacial solamente manteniendo ésto en mente.

Considerando que la energía está dada como:

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (5.6)$$

y mediante un proceso de optimización con respecto a los coeficientes de la expansión c_k , dado de la siguiente forma:

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} = 0, \quad (5.7)$$

esto nos lleva a que se debe satisfacer la siguiente condición para los coeficientes c_k :

$$\sum_k c_k (H_{nk} - E S_{nk}) = 0, \quad (5.8)$$

donde

$$H_{nk} = \int \psi_n^* H \psi_k dv, \quad (5.9)$$

es la representación matricial del operador dado por la ecuación (5.1) en la base ϕ_i , y

$$S_{nk} = \int \psi_n^* \psi_k dv \quad (5.10)$$

son los elementos de la matriz de traslape S , que en el caso de que la base sea ortonormal corresponden a la delta de Kronecker $\delta_{n,k}$.

Este proceso de optimización nos lleva a un problema de eigenvalores generalizado de la siguiente forma [69]:

$$[S^{-1}H - EI] \vec{c} = 0 \quad (5.11)$$

donde S^{-1} es la matriz inversa de S y I es la matriz identidad. De este problema de eigenvalores se obtienen un conjunto de valores y vectores propios, los cuales están asociados a la energía y los coeficientes de la expansión dada por la ecuación (5.3),

respectivamente. De esta forma se garantiza que la combinación lineal construida con los coeficientes c_k es la mejor aproximación a la solución de la ecuación de Schrödinger para la molécula H_2 empleando la base ϕ_i .

Ahora el siguiente paso es construir los diferentes elementos de las matrices H y S empleando los orbitales ϕ_i , a saber:

$$\begin{aligned}
H_{ij} = & \langle \phi_i(1, 2) | \hat{H} | \phi_j(1, 2) \rangle = \langle f_{H_2^+}^{i,k}(1) f_{H_2^+}^{i,p}(2) | \hat{H} | f_{H_2^+}^{j,q}(1) f_{H_2^+}^{j,r}(2) \rangle \mp \\
& \langle f_{H_2^+}^{i,k}(1) f_{H_2^+}^{i,p}(2) | \hat{H} | f_{H_2^+}^{j,r}(1) f_{H_2^+}^{j,q}(2) \rangle \mp \langle f_{H_2^+}^{i,p}(1) f_{H_2^+}^{i,k}(2) | \hat{H} | f_{H_2^+}^{j,q}(1) f_{H_2^+}^{j,r}(2) \rangle + \\
& \langle f_{H_2^+}^{i,p}(1) f_{H_2^+}^{i,k}(2) | \hat{H} | f_{H_2^+}^{j,r}(1) f_{H_2^+}^{j,q}(2) \rangle
\end{aligned} \tag{5.12}$$

y

$$\begin{aligned}
S_{ij} = & \langle \phi_i(1, 2) | \phi_j(1, 2) \rangle = \langle f_{H_2^+}^{i,k}(1) f_{H_2^+}^{i,p}(2) | f_{H_2^+}^{j,q}(1) f_{H_2^+}^{j,r}(2) \rangle \mp \\
& \langle f_{H_2^+}^{i,k}(1) f_{H_2^+}^{i,p}(2) | f_{H_2^+}^{j,r}(1) f_{H_2^+}^{j,q}(2) \rangle \mp \langle f_{H_2^+}^{i,p}(1) f_{H_2^+}^{i,k}(2) | f_{H_2^+}^{j,q}(1) f_{H_2^+}^{j,r}(2) \rangle + \\
& \langle f_{H_2^+}^{i,p}(1) f_{H_2^+}^{i,k}(2) | f_{H_2^+}^{j,r}(1) f_{H_2^+}^{j,q}(2) \rangle .
\end{aligned} \tag{5.13}$$

Nótese que los orbitales definidos por $f_{H_2^+}^{i,k}$, $f_{H_2^+}^{i,p}$, $f_{H_2^+}^{j,q}$ y $f_{H_2^+}^{j,r}$ pueden ser cualquiera, siendo funciones propias del operador \hat{h}_2^+ dado por la ecuación (5.2) y ortonormales. De las ecuación (5.1) y (5.2), las integrales a calcular se reducen a combinaciones de los tipos:

$$\begin{aligned}
& \langle f_{H_2^+}^{i,k}(1) f_{H_2^+}^{i,p}(2) | \hat{H} | f_{H_2^+}^{j,q}(1) f_{H_2^+}^{j,r}(2) \rangle = \langle f_{H_2^+}^{i,k}(1) f_{H_2^+}^{i,p}(2) | \hat{h}_1^+ | f_{H_2^+}^{j,q}(1) f_{H_2^+}^{j,r}(2) \rangle + \\
& \langle f_{H_2^+}^{i,k}(1) f_{H_2^+}^{i,p}(2) | \hat{h}_2^+ | f_{H_2^+}^{j,q}(1) f_{H_2^+}^{j,r}(2) \rangle + \langle f_{H_2^+}^{i,k}(1) f_{H_2^+}^{i,p}(2) | \frac{1}{r_{12}} | f_{H_2^+}^{j,q}(1) f_{H_2^+}^{j,r}(2) \rangle = \\
& (W_k + W_p) \delta_{k,q} \delta_{p,r} + \langle f_{H_2^+}^{i,k}(1) f_{H_2^+}^{i,p}(2) | \frac{1}{r_{12}} | f_{H_2^+}^{j,q}(1) f_{H_2^+}^{j,r}(2) \rangle
\end{aligned} \tag{5.14}$$

y

$$\langle f_{H_2^+}^{i,k}(1) f_{H_2^+}^{i,p}(2) | f_{H_2^+}^{j,q}(1) f_{H_2^+}^{j,r}(2) \rangle = \delta_{k,q} \delta_{p,r}, \tag{5.15}$$

donde W_k y W_p son los eigenvalores del Hamiltoniano asociado a la parte electrónica del ion molecular H_2^+ para los estados k y p , respectivamente. Como se puede notar, las únicas integrales complicadas son las relacionadas con el término de interacción electrón-electrón, para lo cual es necesario emplear como herramienta la expansión multipolar correspondiente [94]:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R} \sum_l \sum_{m=0}^l (2l+1)(2-\delta_{m,0}) \left[\frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^2 P_l^m(\eta_1) P_l^m(\eta_2) g_l^m(\xi_>, \xi_<) \cos[m(\varphi_1 - \varphi_2)] \quad (5.16)$$

donde

$$g_l^m(\xi_>, \xi_<) = \begin{cases} P_l^m(\xi_1) Q_l^m(\xi_2) & \text{si } \xi_1 < \xi_2 \\ P_l^m(\xi_2) Q_l^m(\xi_1) & \text{si } \xi_2 < \xi_1 \end{cases} \quad (5.17)$$

Por otra parte, recordemos que los orbitales del H_2^+ , estudiados en el Capítulo 2, en general tienen la forma:

$$f_{H_2^+}^{i,k}(\xi, \eta, \phi) = N_k Z_k(\xi) \Delta_k(\eta) e^{im_k \phi} \quad (5.18)$$

donde el subíndice k indica el estado al cual corresponde el orbital. Las funciones $Z_k(\xi)$ tienen la siguiente forma:

$$Z_k(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}|m|_k} f(\xi), \quad (5.19)$$

donde $f(\xi)$ es una serie de potencias dada por:

$$f(\xi) = \sum_{s=0} d_s \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^s \quad (5.20)$$

mientras que $\Delta_k(\eta)$ es construida como una combinación lineal de polinomios asociados de Legendre como:

$$\Delta_k(\eta) = \sum_{l=0} c_l \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\eta). \quad (5.21)$$

Como se mostró en el capítulo 2 la forma de la solución asociada a la coordenada ξ depende de las condiciones a la frontera, por lo que, solo dejaremos indicada

la dependencia con la coordenada esferoidal para mostrar la forma de las integrales asociadas al término $\frac{1}{r_{12}}$, de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\langle f_{H_2^+}^{i,k}(1)f_{H_2^+}^{i,p}(2) | \frac{1}{r_{12}} | f_{H_2^+}^{j,q}(1)f_{H_2^+}^{j,r}(2) \rangle &= \frac{2}{R} N_k N_q N_p N_r \Theta_{k,q,p,r}^m \\
&\sum_l \sum_{m=0}^l (2l+1)(2-\delta_{m,0}) \left[\frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^2 \int_1^{\xi_{sup}} (\xi_1^2 I_{l,m}^{k,q} - \\
&G_{l,m}^{k,q} Z_k(\xi_1) Z_q(\xi_1) \left[Q_l^m(\xi_1) \int_1^{\xi_1} Z_p(\xi_2) Z_r(\xi_2) \right. \\
&P_l^m(\xi_2) (\xi_2^2 I_{l,m}^{p,r} - G_{l,m}^{p,r}) d\xi_2 + P_l^m(\xi_1) \int_{\xi_1}^{\xi_{sup}} Z_p(\xi_2) Z_r(\xi_2) \\
&\left. Q_l^m(\xi_2) (\xi_2^2 I_{l,m}^{p,r} - G_{l,m}^{p,r}) d\xi_2 \right] d\xi_1, \tag{5.22}
\end{aligned}$$

donde los índices k , p , q y r denotan los orbitales del H_2^+ utilizados, los cuales pueden ser cualquiera, solo es necesario que cumplan con las mismas condiciones de frontera y para la misma distancia internuclear que en el caso de la molécula de H_2 . La integral con respecto a la coordenada azimutal es:

$$\Theta_{k,p,q,r}^m = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_p)\varphi_1} e^{i(m_q - m_r)\varphi_2} [e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)} + e^{-im(\varphi_1 - \varphi_2)}] d\varphi_1 d\varphi_2. \tag{5.23}$$

Las integrales sobre las coordenadas η_1 y η_2 son independientes del electrón, por lo que podemos generalizarlas, como:

$$I_{l,m}^{k,q} = \int_{-1}^1 H_k(\eta) P_l^m(\eta) H_q(\eta) d\eta \tag{5.24}$$

y

$$G_{l,m}^{k,q} = \int_{-1}^1 H_k(\eta) \eta^2 P_l^m(\eta) H_q(\eta) d\eta. \tag{5.25}$$

Las integrales sobre las coordenadas ξ_i dependerán de las condiciones de frontera. Las soluciones para el H_2^+ en esta coordenada no coincide para el caso libre y confinado, por lo que en la ecuación (5.22) se dejó indicado el limite superior ya que en general depende del caso que se esté estudiando, ξ_{sup} toma los valores ξ_0 para el caso

confinado y $\xi_0 \rightarrow \infty$ para el libre.

Notemos que en este trabajo no incluimos el términos de repulsión electrónica r_{12} en la función de onda, por lo que no incluimos correlación en este sentido, debido a que consideramos que si usamos una base lo suficientemente extendida podremos representar este efecto. En particular, solo consideramos cuatro orbitales del H_2^+ para construir la base utilizada en la expansión (5.3) y seleccionamos solo estados con simetría σ , lo que significa que todos tienen el número cuántico $m = 0$.

En este trabajo consideraremos cuatro estados del H_2^+ con simetría σ ($m = 0$) para construir la función de onda de la molécula de H_2 a través de la representación dada por la ecuación (5.3), lo cual corresponde a describir sus primeros estados excitados. Los orbitales del H_2^+ utilizados son: $1s\sigma_g$, $2p\sigma_u$, $2s\sigma_g$ y $3p\sigma_u$. De acuerdo con la ecuación (5.4), con estos orbitales se obtienen las siguientes diez configuraciones simétricas $\phi_i(1, 2)$ para los estados singulete:

$$\phi_1(1, 2) = 1s\sigma_g(1)1s\sigma_g(2), \quad (5.26a)$$

$$\phi_2(1, 2) = 1s\sigma_g(1)2p\sigma_u(2) + 2p\sigma_u(1)1s\sigma_g(2), \quad (5.26b)$$

$$\phi_3(1, 2) = 2p\sigma_u(1)2p\sigma_u(2), \quad (5.26c)$$

$$\phi_4(1, 2) = 1s\sigma_g(1)2s\sigma_g(2) + 2s\sigma_g(1)1s\sigma_g(2), \quad (5.26d)$$

$$\phi_5(1, 2) = 2p\sigma_u(1)2s\sigma_g(2) + 2s\sigma_g(1)2p\sigma_u(2), \quad (5.26e)$$

$$\phi_6(1, 2) = 2s\sigma_g(1)2s\sigma_g(2), \quad (5.26f)$$

$$\phi_7(1, 2) = 1s\sigma_g(1)3p\sigma_u(2) + 3p\sigma_u(1)1s\sigma_g(2), \quad (5.26g)$$

$$\phi_8(1, 2) = 2p\sigma_u(1)3p\sigma_u(2) + 3p\sigma_u(1)2p\sigma_u(2), \quad (5.26h)$$

$$\phi_9(1, 2) = 3p\sigma_u(1)2s\sigma_g(2) + 2s\sigma_g(1)3p\sigma_u(2), \quad (5.26i)$$

$$\phi_{10}(1, 2) = 3p\sigma_u(1)3p\sigma_u(2), \quad (5.26j)$$

y seis funciones antisimétricas, las cuales corresponden a estados tripletes:

$$\phi_1(1, 2) = 1s\sigma_g(1)2p\sigma_u(2) - 2p\sigma_u(1)1s\sigma_g(2), \quad (5.27a)$$

$$\phi_2(1, 2) = 1s\sigma_g(1)2s\sigma_g(2) - 2s\sigma_g(1)1s\sigma_g(2), \quad (5.27b)$$

$$\phi_3(1, 2) = 2p\sigma_u(1)2s\sigma_g(2) - 2s\sigma_g(1)2p\sigma_u(2), \quad (5.27c)$$

$$\phi_4(1, 2) = 1s\sigma_g(1)3p\sigma_u(2) - 3p\sigma_u(1)1s\sigma_g(2), \quad (5.27d)$$

$$\phi_5(1, 2) = 2p\sigma_u(1)3p\sigma_u(2) - 3p\sigma_u(1)2p\sigma_u(2), \quad (5.27e)$$

$$\phi_6(1, 2) = 3p\sigma_u(1)2s\sigma_g(2) - 2s\sigma_g(1)3p\sigma_u(2). \quad (5.27f)$$

En teoría molecular para el ion H_2^+ los estados se denotan con las letras griegas σ , π , δ ,... para el número cuántico $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ mientras que para la molécula de H_2 se emplean las letras griegas mayúsculas Σ , Π , Δ , para denotar la componente del momento angular total $m_1 + m_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Como en nuestra base solo incluimos estados σ del H_2^+ solo tenemos estados Σ de la molécula H_2 . Los subíndices g y u indican si es un estado simétrico o antisimétrico respectivamente de igual forma que en el ion H_2^+ . Denotamos, como es usual con los superíndices 1 y 3 a los estados singuletes y tripletes, respectivamente. También se emplean los superíndices $-$ y $+$ para aquellos orbitales que cambian o no de signo, respectivamente, con respecto a

cambios de signo en los ángulos azimutales ϕ_1 y ϕ_2 . De esta forma podremos denotar los estados obtenidos en este trabajo [69].

En la siguiente sección mostramos los resultados obtenidos en este trabajo. Tratamos primeramente el caso libre, como referencia de calibración y después el caso confinado. En ambos casos mostramos el comportamiento energético del estado base y estados excitados.

Para realizar todos los cálculos presentados aquí, se usó un método híbrido. Por una parte, se generó un algoritmo FORTRAN para evaluar numéricamente todas las integrales involucradas empleando cuadraturas Gauss-Legendre de 48 puntos. Para la diagonalización de la matriz asociada a la ecuación (5.11) se empleó el programa MATHEMATICA, debido a que resultó más eficiente numéricamente para este propósito (ver Apéndice B).

5.3. Resultados.

Es importante validar la eficiencia de la metodología para el estudio de la molécula de hidrógeno confinada, en la cual no incluimos parámetros ajustables ni correlación electrónica, por lo que primero es necesario estudiar el caso libre del cual hay suficiente información disponible en la literatura, desde cálculos similares hasta más complejos. Esto servirá para identificar los estados excitados y poder seguir su evolución desde el caso libre hasta el confinado, para los cuales no hay información. Por estas razones en esta sección se presentan resultados obtenidos para los casos en que la molécula se encuentra libre y posteriormente mostraremos los resultados correspondientes cuando la molécula esta confinada, donde por primera vez se presentarán estados excitados.

5.3.1. Caso Libre.

En esta parte mostramos los resultados obtenidos para el caso libre como calibración y validación del método, para posteriormente estudiar con confianza el caso confinado.

Para construir la base de orbitales exactos del H_2^+ se empleó el método de Bates [65] para el caso del H_2^+ libre y posteriormente construir los orbitales. Sin embargo, fue necesario también emplear el método utilizado por Mateos *et al.*[56] en su estudio del H_2^+ confinado en cavidades con paredes penetrables para obtener la constante de separación de las ecuaciones diferenciales asociadas a las coordenadas ξ y η , ya que ellos realizan una representación matricial de ambos operadores y variando la energía electrónica se busca que coincidan ambos eigenvalores y cuando ésto sucede decimos que esa es la energía del estado en cuestión. Este ultimo método nos resulto más eficiente.

Como se mencionó anteriormente, en esta sección se pretende calibrar el método, por lo que comparamos con resultados existentes en la literatura. En la tabla 5.1 se muestra el comportamiento del estado base de la molécula de hidrógeno obtenido en este trabajo en función de la distancia internuclear R . En esta tabla mostramos, como comparación, resultados de cálculos SCF [87] hasta los más precisos realizados por Kolos *et al.* [90], así como cálculos que también emplean orbitales exactos del H_2^+ por LeSech *et al.* [100] pero incluyen correlación y un parámetro ajustable, el cual está dentro del término de correlación electrónica y sirve para modular esta. Otra diferencia importante con los cálculos de los últimos autores es que su función de onda consiste en solamente un producto de dos orbitales $1s\sigma_g$.

En general se observa un buen acuerdo, con respecto a los cálculos SCF [87] y variacionales [63]. Sin embargo, los realizados en este trabajo muestran mejores valores de la energía cerca de la posición de equilibrio, mientras que con respecto de los cálculos más precisos las diferencias están dentro del orden de la energía de co-

relación reportada por Kolos *et al.* [90]. Esto se observa también para los cálculos reportados por Siebbeles y LeSech [100], los cuales incluyen correlación.

Tabla 5.1: Comportamiento de la energía total, en unidades atómicas, del estado base ($^1\Sigma_g^+$) de la molécula de hidrógeno libre para distintos valores de R y se compara con algunos valores reportados en la literatura.

R	$E_{\text{este trabajo}}$	$E_{\text{variacionales}}$ [63]	SCF [87]	Siebbeles y Le Sech [100]	Kolos y Roothaan [90]	$E_{\text{este trabajo}} - E_{\text{Kolos y Roothaan}}$
1.0	-1.07769	-1.0843	-1.085138	-1.112	-1.124517	0.046827
1.2	-1.12258	-1.1244	-1.125029	-1.154	-1.164930	0.042350
1.4	-1.13620	-1.1331	-1.133630	-1.165	-1.174442	0.038242
1.5	-1.13650	-1.1310	-1.131375		-1.172828	0.036328
1.6		-1.1259	-1.126352	-1.160	-1.168538	
2.0	-1.11011	-1.0911	-1.091648	-1.131	-1.137999	0.027889
2.4	-1.10123	-1.0488	-1.049331		-1.102084	0.000854
3.0	-1.04122			-1.052	-1.056287	0.015077
3.2		-0.9704	-0.971443		-1.044395	

Como ya mencionamos, consideramos que si usamos una base lo suficientemente grande, podremos representar el efecto de la correlación. Prueba de esto es que al comparar con cálculos similares hechos por Marlan *et al.* [103], ellos obtienen para $R = 1.4a_0$ una energía total de $-1.1265ua$ para sus cálculos sin correlación mientras que en este trabajo obtenemos una $E_T = -1.1362$ para la misma distancia internuclear. En el trabajo de los autores antes mencionados utilizan también los orbitales exactos del H_2^+ en la construcción de la función similarmente a la utilizada por Siebbeles y LeSech [100] pero sin correlación y usan como parámetro ajustable la carga nuclear efectiva.

Una forma que sirve como apoyo adicional para identificar los diferentes estados mostrados en este trabajo, es por medio de los coeficientes c_k de la combinación lineal (5.3). Cada coeficiente está asignado a un elemento de la base ϕ_i , el cual es un producto de dos orbitales del H_2^+ . En el conjunto de coeficientes existe alguno que tienen

mayor peso, por lo que éste define la simetría del estado de la molécula H_2 .

Siguiendo la idea anterior y tomando en cuenta la información disponible en la literatura acerca de estados excitados de la molécula H_2 identificamos dos estados excitados, el triplete $^3\Sigma_u^+$ y el singulete $^1\Sigma_u^+$, los cuales mostramos en las tablas 5.2 y 5.3, respectivamente. En ellas se muestra el comportamiento de estos estados en función de la distancia internuclear R y se compara con los cálculos realizados por Kolos *et al.* [90] los cuales como ya se mencionó, son los más precisos. También Rothenberg y Davidson [104] reportan estos estados, ellos utilizaron los orbitales exactos del H_2^+ construyendo funciones de dos electrones como el producto de orbitales de uno, similarmente a nosotros, pero con la diferencia que en nuestro trabajo usamos una combinación lineal de productos de orbitales exactos del H_2^+ mientras que estos autores que también usan esta base [100, 103, 104] solo emplean un producto como aproximación a la función de onda de la molécula H_2 .

Tabla 5.2: Energía total en función de R para el estado $^3\Sigma_u^+$ de la molécula H_2 libre y se compara con cálculos existentes en la literatura. Todas las cantidades están en unidades atómicas.

R	$E_{\text{este trabajo}}$	Rothenberg y Davidson [104]	Kolos y Roothann [90]
1.0	-0.61599		
1.4	-0.77506		-0.783150
1.5	-0.79995		-0.808950
1.6			-0.728632
1.7			-0.877889
1.8			
1.9		-0.883209	
1.95		-0.890152	
2.0	-0.88640	-0.896697	
2.1		-0.908672	-0.907087
2.3			-0.927540
2.4	-0.91617		
2.7			-0.954880
3.0	-0.96073		

Tabla 5.3: Energía total en función de R para el estado $^1\Sigma_u^+$ de la molécula H_2 libre se compara con cálculos existentes en la literatura. Todas las cantidades están en unidades atómicas.

R	$E_{\text{este trabajo}}$	Rothenberg y Davidson [104]	Kolos y Roothaan [90]
1.0	-0.57576		
1.4	-0.69776		-0.703744
1.5	-0.71118		
1.6			-0.728632
1.8			-0.742783
1.9		-0.747522	
1.95		-0.749100	
2.0	-0.73740	-0.750402	-0.750265
2.1		-0.752299	
2.4	-0.75717		-0.754143
3.0	-0.65590		-0.747619

El identificar la simetría de los estados excitados es de gran utilidad debido a que en el caso confinado no hay información sobre éstos. Suponiendo que el confinamiento esférico no rompe con esa simetría podemos mediante esta idea identificarlos. Esta es una razón más de la importancia de estudiar primero el caso libre.

En la figura 5.1 se muestra el comportamiento del estado base $^1\Sigma_g^+$ y primeros dos estados excitados $^3\Sigma_u^+$ y $^1\Sigma_u^+$, en función de la distancia internuclear R y se comparan estos resultados con los datos reportados por Kolos *et al.* [90] (rombos). En ella se puede notar que el comportamiento de los estados es el correcto y que las diferencias son relativamente pequeñas considerando que no incluimos correlación y ningún parámetro ajustable en el cálculo.

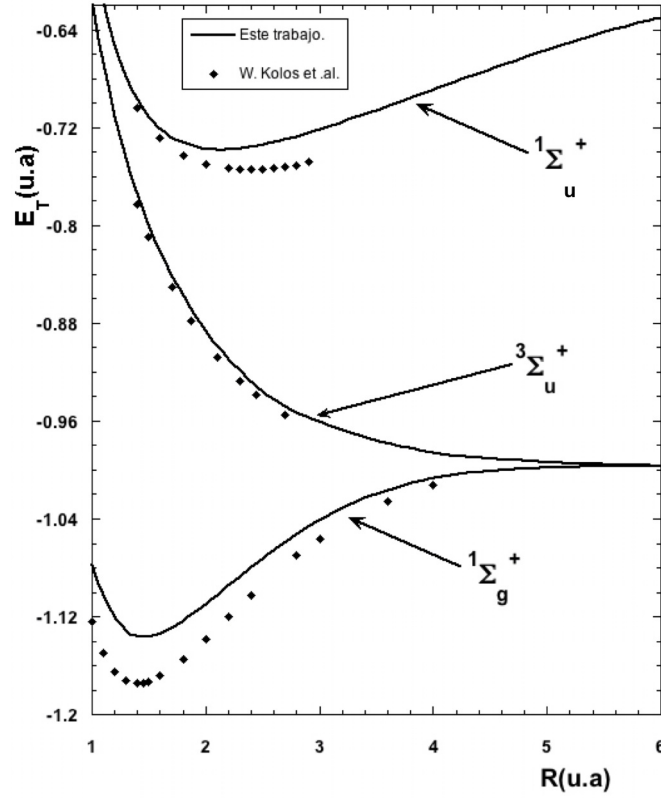


Figura 5.1: Comportamiento de la energía total para el estado $1\Sigma_g^+$ y los estados excitados $3\Sigma_u^+$ y $1\Sigma_u^+$ de la molécula H_2 libre.

Una forma de validar la calidad de la función de onda aproximada mediante la expansión 5.3 es mediante la condición de cúspide de Kato [86], dada como:

$$\lim_{r_i \rightarrow 0} \langle \partial\phi / \partial r_i \rangle = -Z_i \phi(r_i = 0), \quad (5.28)$$

donde r_i es la distancia del electrón a uno de los núcleos con carga Z_i . En este caso, como se hizo en el capítulo 3 [63] la expresión (5.28) tiene la forma en coordenadas esféricas prolatas:

$$\left[\frac{1}{R\phi} \left(\frac{\partial\phi}{\partial\xi_i} - \frac{\partial\phi}{\partial\eta_i} \right) \right] = -1 \quad (5.29)$$

donde i denota el electrón que se está tomando como referencia. Esta expresión es

solo válida para el estado base, por lo que en la tabla 5.4 se muestran los valores de la cúspide para las diferentes distancias internucleares. Notemos que en todos los casos la condición de cúspide se cumple. Esta condición no fue impuesta a la función de onda, lo hace en forma natural. Esto es debido a que los orbitales del H_2^+ exactos son la base natural para el estudio de la molécula H_2 .

Tabla 5.4: Valor del lado izquierdo de la expresión (5.29) para el caso de la molécula H_2 libre en el estado $^1\Sigma_g^+$ en función de la distancia internuclear R .

R	$^1\Sigma_g^+$
1.0	-1.0
1.4	-1.0
1.5	-1.0

En esta sección hemos mostrado los resultados obtenidos en este trabajo para el caso libre e identificado la simetría, con respecto a la base utilizada, que poseen cada uno de los estados aquí mostrados. Con esta información podemos estudiar el estado base y los estados excitados bajo la condición de confinamiento.

5.3.2. Caso Confinado.

En esta sección mostamos los resultados correspondientes al caso confinado, para el que se empleó el método propuesto por Ley-Koo y Cruz [45], el cual discutimos en el capítulo 2, para resolver en forma exacta la ecuación de Schrödinger para el ion molecular H_2^+ confinado.

En la figura 5.2 se muestra el comportamiento en función de distancia internuclear del estado base y por primera vez se muestran los estados excitados $^3\Sigma_u^+$ y $^1\Sigma_u^+$ de la molécula de hidrógeno confinada para una cavidad esferoidal prolata con eje mayor $R\xi_0 = 4$. En comparación con el caso libre, el estado $^3\Sigma_u^+$ en el caso confinado tiene un mínimo que no existe en el caso libre. Este es producto del confinamiento y

es metaestable.

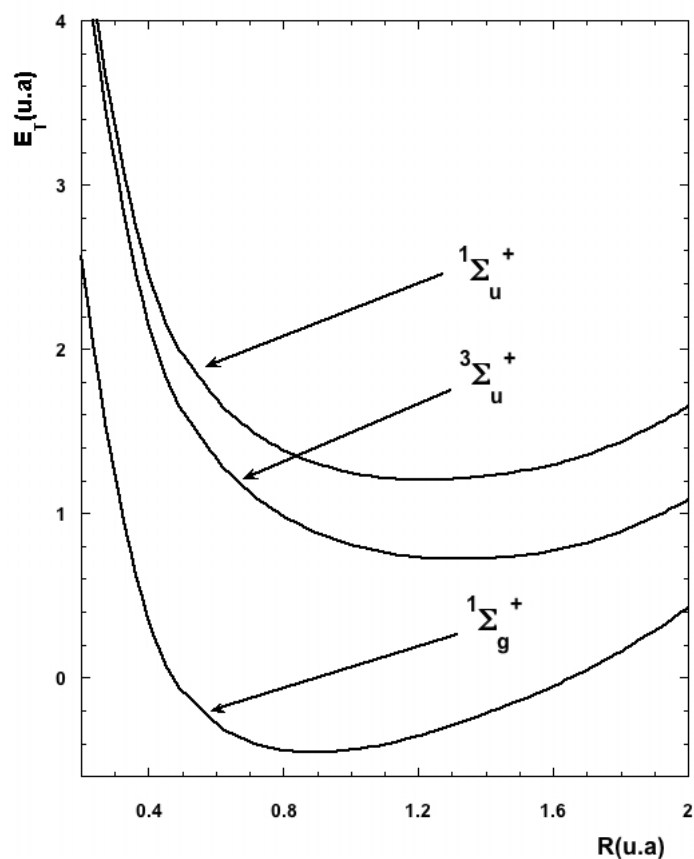


Figura 5.2: Comportamiento de la energía para el estado $1\Sigma_g^+$ y los estados excitados $3\Sigma_u^+$ y $1\Sigma_u^+$ de la molécula H_2 confinada en una cavidad esferoideal prolata con eje mayor $R\xi_0 = 4$.

En la tabla 5.5 se muestran las energías de equilibrio y longitudes de enlace para distintos valores del eje mayor de la cavidad de confinamiento $R\xi_0$, se compara con los cálculos hechos por LeSar y Herschbach [60] quienes usan un función variacional tipo James-Coolidge [102] con cinco parámetros variacionales y los hechos por Tao Pang [62] quien usa el método de Monte Carlo Cuántico, en ambos casos se incluye correlación, por lo que los resultados obtenidos en este trabajo son razonablemente buenos si consideramos que no estamos incluyendo parámetros ajustables ni corre-

lación. Similarmente al caso libre, podemos usar una base más grande para mejorar los resultados. Sin embargo, el objetivo de este trabajo es mostrar que la base de orbitales del H_2^+ es la base natural para la molécula de hidrógeno.

Tabla 5.5: Energía total de equilibrio y separación de equilibrio R_{eq} para el estado base en unidades atómicas de la molécula H_2 confinada para distintos tamaños de eje mayor $R\xi_0$. Se comparan con resultados similares disponibles en la literatura.

$R\xi_0$	$E_{\text{este trabajo}}$	$R_{eq \text{ este trabajo}}$	$E_{\text{variacional [63]}}$	$R_{eq \text{ variacional [63]}}$	$E [60]$	$R_{eq [60]}$	$E [62]$	$R_{eq [62]}$
8	-1.1309	1.3674	-1.1102	1.321	-1.1440	1.355	-1.1533	1.3503
6	-1.0305	1.1989	-1.0079	1.177	-1.0441	1.208	-1.0523	1.1771
4	-0.4542	0.8911	-0.4321	0.885	-0.4749	0.893	-0.4790	0.8949
2	4.6200	0.4551	4.6433	0.454	4.5947	0.455	4.5944	0.4493

Las longitudes de equilibrio obtenidas en este trabajo están muy cerca de las obtenidas por Pang [62], considerando los cálculos realizados por este autor como los más precisos. En general podemos afirmar que las diferencias son pequeñas, mientras que con respecto a los cálculos variacionales [63] los resultados aquí mostrados son mejores y consideramos que es debido a que los orbitales del H_2^+ son la base natural de la molécula H_2 .

En general las diferencias con respecto a los cálculos más precisos hechos por Pang [62] están dentro del 5% reflejando la calidad de la base usada ya que no incluimos correlación y ningún parámetro ajustable. Al igual que en el caso libre, consideramos que se pueden mejorar los resultados si extendemos la base.

Tabla 5.6: Energía total de equilibrio y separación de equilibrio R_{eq} para los estados excitados $^3\Sigma_u^+$ y $^1\Sigma_u^+$ en unidades atómicas de la molécula H_2 confinada para distintos tamaños de eje mayor $R\xi_0$.

$R\xi_0$	$E_{^3\Sigma_u^+}$	$R_{eq-^3\Sigma_u^+}$	$E_{^1\Sigma_u^+}$	$R_{eq-^1\Sigma_u^+}$
8	-0.8516	2.8047	-0.5181	2.2108
6	-0.5378	2.0605	-0.1615	1.7555
4	0.7202	1.3158	1.2010	1.2209
2	9.6800	0.5863	10.5069	0.4551

Consideramos que la principal contribución de este trabajo, es reportar por primera vez estados excitados de la molécula H_2 confinada, por lo que en la tabla 5.6 se muestran las posiciones y energías de equilibrio para los estados excitados $^3\Sigma_u^+$ y $^1\Sigma_u^+$ de la molécula de hidrógeno confinada en cavidades esféricas prolatas impenetrables con las cargas nucleares colocadas en los focos. Evidentemente no hay información disponible con la cual comparar. Sin embargo, podemos observar que en los resultados se observa el efecto correcto del confinamiento, esto es las distancias de equilibrio se reducen conforme el confinamiento aumenta y la energía total aumenta, por lo que este trabajo será una excelente referencia para cálculos posteriores.

En la tabla 5.7 se muestran el valor del lado izquierdo de la ecuación (5.29) para el estado base $^1\Sigma_g^+$ de la molécula de hidrógeno confinada.

Tabla 5.7: Se muestra el valor del lado izquierdo de la expresión (5.29) para la molécula H_2 confinada para distintos valores de la distancia internuclear R .

$R\xi_0$	R_{eq}	$^1\Sigma_g^+$
8	1.355	-0.99352
6	1.208	-0.995095
4	0.893	-1.02295
2	0.455	-1.00017

En el caso confinado la condición de cúspide no se satisface exactamente, pues la representación de la función de onda incluye solamente un número pequeño de términos en la expansión (5.5). A pesar de esto, es notable que sin introducir cualquier cantidad ajustable, el método propuesto arroja valores para la energía y propiedades de la función de onda bastante cercanos a los obtenidos por otros métodos basados en funciones aproximadas. Esto es indicativo de lo adecuado de la base de orbitales H_2^+ para tratar a la molécula de H_2 .

5.4. Conclusiones.

Se mostró el comportamiento del estado base y los estados excitados $^3\Sigma_u^+$ y $^1\Sigma_u^+$ desde la condición libre hasta la de confinamiento fuerte mediante un cálculo *ab initio*, esto es, sin parámetros ajustables empleando como base los orbitales exactos del H_2^+ ($1s\sigma_g$, $2p\sigma_u$, $2s\sigma_g$, $3p\sigma_u$) cuando las cargas nucleares se encuentran en las posición de los focos. Se validó el método al comparar con cálculos precisos existentes en la literatura para el caso libre para el estado base y estados excitados, mientras que en el caso confinado solo para el estado base.

Se calculó la longitud de enlace y la correspondiente energía de equilibrio para el estado base y estados excitados de la molécula de hidrógeno confinada en función del tamaño del eje mayor de la cavidad. En particular para una cavidad con eje mayor $R\xi_0 = 4$ se mostró el comportamiento del estado base y estados excitados en función de la distancia internuclear R . Para estados excitados confinados no hay información en la literatura y estos resultados son los primeros.

Se mostró que la base de orbitales exactos del ion molecular de hidrógeno forma una base completa que puede ser empleada en el estudio de sistemas más complejos, como la molécula de hidrógeno tanto libre como confinada. Los resultados obtenidos para el estado base muestran un buen acuerdo con cálculos precisos existentes en la literatura, tanto para el caso libre [84, 90] como para el confinado [60, 62, 63]. Esto es satisfactorio considerando que en este trabajo no se incluye la correlación y ningún parámetro ajustable. En el caso confinado es la primera vez que se reportan estados excitados de la molécula de hidrógeno y serán una importante referencia para cálculos más sofisticados.

Capítulo 6

Conclusiones generales y perspectivas.

Se discutió la solución exacta para sistemas monoeléctricos confinados ya que fue de gran utilidad como una referencia numérica. Se presentaron cálculos para $\rho = 1$ y $\rho = 3$ no reportados en la literatura para los iones moleculares confinados HeH^{++} y H_2^+ , y para el átomo de hidrógeno. Empleando este método obtuvimos las primeras soluciones exactas al caso de un electrón confinado en una cavidad esferoidal prolata impenetrable.

Se mostró que tanto el tamaño como la forma de la cavidad son de gran importancia en el comportamiento de la energía de sistemas monoeléctricos confinados. Sin embargo, cuando las cargas nucleares están en las posiciones focales de la cavidad, la distancia nuclear está acoplada con la forma y tamaño de la cavidad lo que no permite identificar los efectos de estas variables sobre el sistema molecular confinado.

Se ha mostrado un método variacional útil para el estudio de átomos y iones moleculares de un electrón confinados por una cavidad esferoidal prolata con cargas nucleares fuera de focos para los cuales la ecuación de Schrödinger no es separable. Se ha mostrado que la función de onda de prueba tipo LCAO propuesta por primera vez por Dickinson para el ion molecular H_2^+ libre constituye una buena representación variacional de sistemas confinados tales como: H , H_2^+ , HeH^{++} cuando se adapta correctamente a el caso confinado. La misma función se ha probado con éxito en el

estudio del estado base de un electrón confinado en cavidades esferoidales prolatas de diferentes formas y tamaños.

Se mostró que para condiciones de confinamiento fuerte la función de onda variacional no satisface la condición de cúspide con precisión, sin embargo se obtienen buenos valores en la energía con respecto al cálculo exacto. Esto sugiere que no es necesario que la función de onda variacional satisfaga rigurosamente la condición de cúspide para obtener buenos valores de la energía.

Consideramos que la función de onda prueba de Dickinson ofrece buenos valores de la energía para sistemas monoelectrónicos confinados. En particular para los casos confinados del H_2^+ y HeH^{++} con las cargas nucleares fuera de los focos.

El comportamiento del estado base de la molécula H_2 confinada en cavidades esferoidales prolatas con paredes impenetrables ha sido estudiada variacionalmente con las cargas nucleares fuera de los focos de la cavidad de confinamiento. Esto fue hecho mediante una función prueba variacional para dos electrones que fue construida como el producto de funciones de onda de un solo electrón correspondientes al ion H_2^+ con las cargas nucleares fuera de los focos y bajo las mismas condiciones de confinamiento. Se mostró que cuando se deja que los núcleos se relajen se obtienen energías y posiciones de equilibrio distintas a las del caso análogo pero con las cargas en los focos.

Se tiene un mayor control al hacer el tamaño y forma de la cavidad independiente de las posiciones nucleares, sobre la conformación y propiedades moleculares conforme el tamaño de la cavidad cambia para una forma fija y viceversa. Se mostraron que existen diferencias en las propiedades vibracionales y rotacionales de la molécula confinada para diferentes tamaños de la cavidad de confinamiento cuando los núcleos están en los focos y fuera de los focos usando las posiciones de los núcleos ya relajados. Se mostró que la relajación de las posiciones nucleares (fuera de focos) juegan

un papel más importante que la forma de la cavidad de confinamiento sobre las propiedades de la molécula.

Se mostró que los orbitales exactos del ion H_2^+ forman una base natural para el estudio de la molécula H_2 . Fue estudiado el comportamiento del estado base y los estados excitados $^3\Sigma_u^+$ y $^1\Sigma_u^+$ desde la condición libre hasta la de confinamiento fuerte mediante un cálculo *ab initio*, esto es, sin parámetros ajustables empleando como base los orbitales exactos del H_2^+ ($1s\sigma_g$, $2p\sigma_u$, $2s\sigma_g$, $3p\sigma_u$) cuando las cargas nucleares se encuentran en las posición de los focos.

Se calculó la longitud de enlace y la correspondiente energía de equilibrio para el estado base y estados excitados de la molécula de hidrógeno confinada en función del tamaño del eje mayor de la cavidad. Para estados excitados de H_2 confinada no hay información en la literatura y estos resultados son los primeros y serán de gran utilidad como referencia.

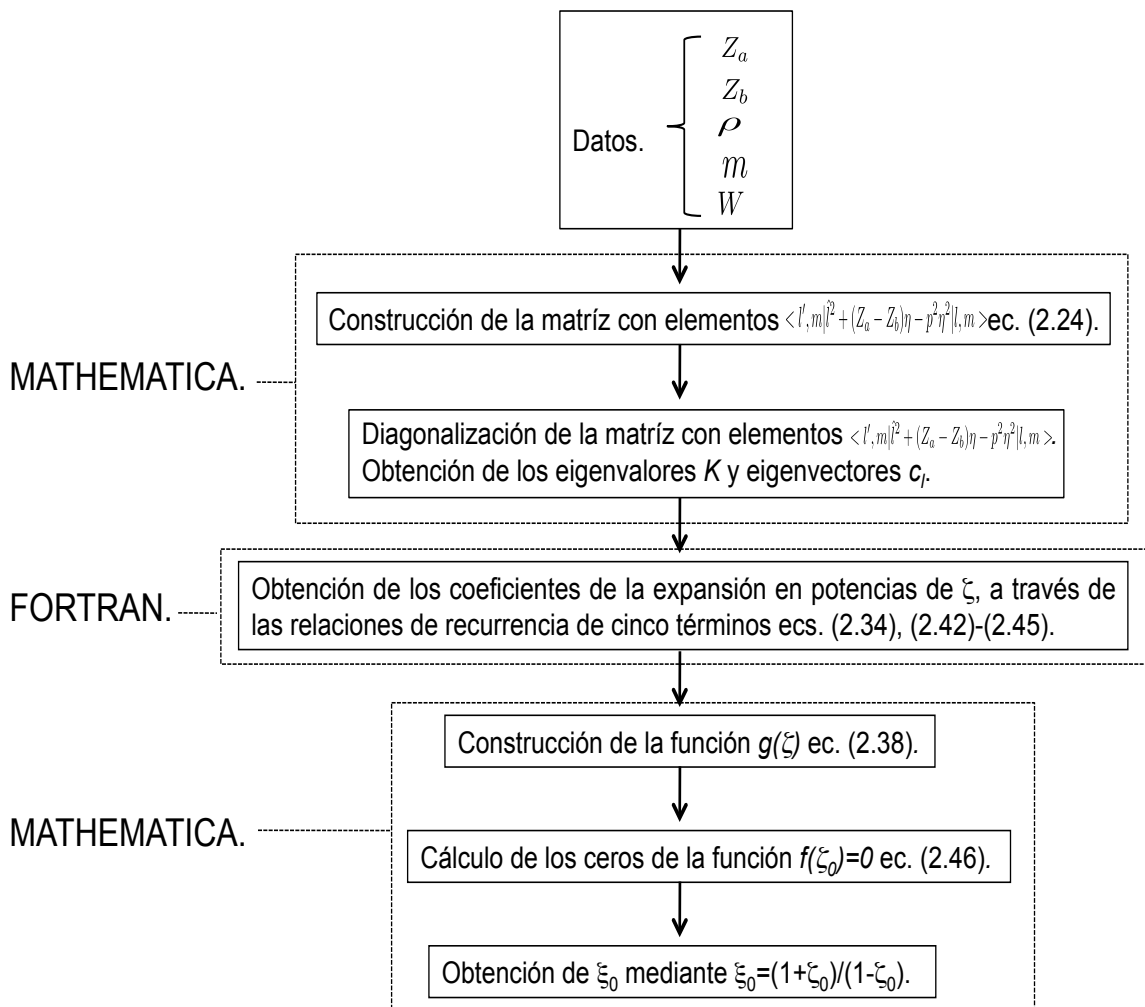
Basados en este trabajo, recientemente, se ha reportado el cálculo más general para la molécula de H_2 confinada en cavidades esferoidales prolatas con paredes penetrables y la cargas nucleares fuera de focos.

Como perspectivas: se realizará el mismo tratamiento mostrado en esta tesis pero el confinamiento ahora estará definido por diferentes sistemas de coordenadas, por ejemplo las coordenadas oblatas.

También como perspectiva, se empleará el método propuesto por Mateos *et al.* [56], para el estudio del H_2^+ confinado en cavidades esferoidales prolatas con paredes penetrables para el cálculo *ab initio* del estado base y estados excitados de la molécula de hidrógeno bajo las mismas condiciones de confinamiento.

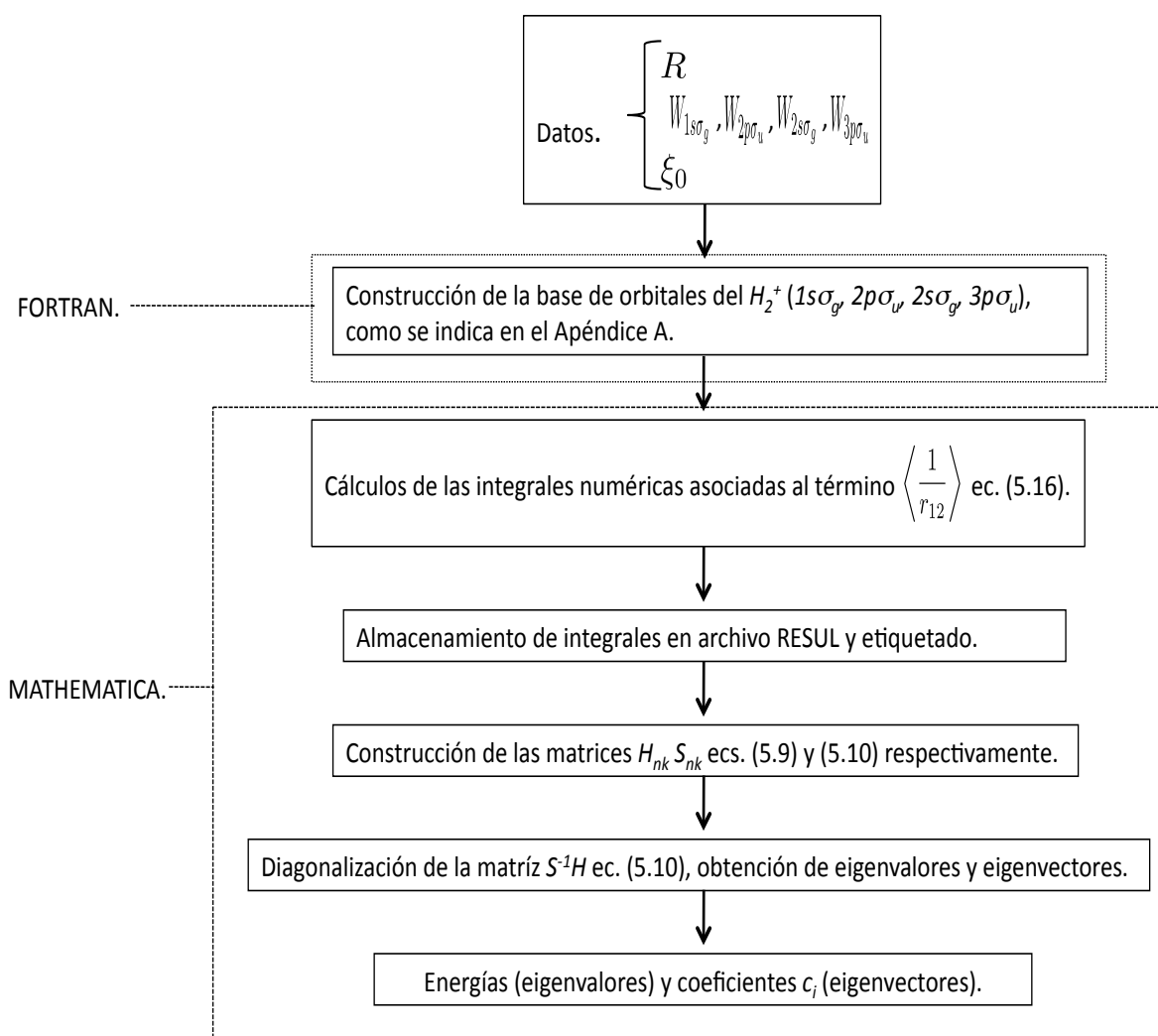
Apéndice A

Procedimiento para cálculos numéricos correspondientes al Capítulo 2.



Apéndice B

Procedimiento para cálculos numéricos correspondientes al Capítulo 5.



Bibliografía

- [1] Marie-Christine D., Didier A., Chem. Rev., 2004, **104**, 293.
- [2] Marín J. L., Tesis de Doctorado, "Estudio de Sistemas cuánticos Confinados Mediante el Método Variacional Directo.", Universidad Autónoma de México, 1992.
- [3] Díaz-García C., Tesis de Doctorado, "Efectos de Confinamiento en Átomos Multielectrónicos, Universidad Autónoma Metropolitana", 2009.
- [4] Gray B. F., J Chem. Phys. 1962, **36**, 1801.
- [5] Gimarc B. M., J. Chem. Phys. 1966, **44**, 373.
- [6] Gimarc B. M., J. Chem. Phys. 1967, **47**, 5110.
- [7] Gray B. F., J. Chem. Phys. 1971, **55**, 2848.
- [8] Cioslowski J., J. Am. Chem. Soc. 1991, **113**, 4139.
- [9] Dolmatov V. K., Baltenkov A. S., Connerade J. P., Manson S. T., Radiat. Phys. Chem., 2004, **70**, 417.
- [10] Koichi K., Michihisa M., Yasujiro M., Science 2005, **307**, 238.
- [11] Georgios C. V., Manolis M. R., Michael O., Chem. Soc. Rev. 2010, **39**, 817.
- [12] Jaskolski W., Phys. Rep., 1996, **1**, 271.
- [13] Chodos A., Jaffe R. L., Johnson K., Thom C. B., Weisskopf V. F., Phys. Rev. D., 1974, **9**, 3471.

- [14] Silich S., Tenorio-Tagle G., Muñoz-Tuñón C., *The Astrophysical Journal*, 2007, **669**, 952.
- [15] Huestis D.L., *Planetary and Space Science*, 2008, **56**, 1733.
- [16] Gray B. F., Granda I., *J. Theor Biol.* 1975, **49**, 493.
- [17] Robert E. B., Andrew M. S., Shuming N., *Physica E.*, 2004, **25**, 1.
- [18] Satpathy S., *Phys. Rev. B.* 1983, **28**, 4585.
- [19] Marín J. L., Riera R., Cruz S. A., *J. Phys.: Condens. Matter*, 1998, **10**, 1349.
- [20] Hawrylak P. *Phys. Rev. B.*, 1999, **60**, 5597.
- [21] Wigner E., Seitz F. *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 804.
- [22] Wigner E., Huntington H. B., *J. Chem Phys.*, 1935, **3**, 764.
- [23] Paul L. McEuen., *Science*, 1997, **278**, 1729.
- [24] Ashoori R. C., *Nature*, 1996, **379**, 413.
- [25] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E., *Nature*, 1985, **318**, 162.
- [26] Ugarte D., Chatelain A., De Heer W. A., *Science*, 1996, **274**, 1897.
- [27] Charkin O. P., Klimenko N. M., Charkin D. O., *Adv. Quantum. Chem.*, 2009, **58**, 69.
- [28] Levine J. D., *Phys. Rev.*, 1965, **140**, 586.
- [29] Liu. Z., Lin M. O. D., *Phys. Rev. B*, 1983, **28**, 4413.
- [30] Shan Y., Tsin-Fu J., Lee Y. C., *Phys Rev. B.*, 1985, **31**, 5487.
- [31] Tseng H. C., Shan Y, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1989, **1**, 2225.
- [32] Sen K. D, Garza J. Vargas R. Aquino N., *Phys. Lett. A.*, 2002, **295**, 299.
- [33] Ley-Koo E., García-Castelan R. M. G., *J. Phys. A.*, 1991, **24**, 1481.

- [34] Cruz S. A., Ley-Koo E., Marín J. L., Taylor-Armitage A., *Int Quantum Chem.*, 1995, **54**, 3.
- [35] Lee H. C., Tseng H. C., *Chinese J. Phys.*, 2000, **38**, 49.
- [36] Patil S. H., *Z. Naturforsch A.*, 2004, **59**, 455.
- [37] Ley-Koo E. Rubinstein S., *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, 351.
- [38] Gorecki J., Byers-Bromn W., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1988, **21**, 403.
- [39] Marín J. L., Cruz S. A., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1992, **25**, 4365.
- [40] Aquino N., *Int. J. Quantum Chem.*, 1995, **54**, 107.
- [41] Cottrell T. L. *Trans. Faraday Sco.*, 1951, **47**, 337.
- [42] Eduardo V. Ludeña, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 1770.
- [43] Eduardo V. Ludeña, Marianne G., *J. Chem. Phys.*, 1979, **71** **5**, 2235.
- [44] Ley-Koo E., Rubinstein S., *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 887.
- [45] Ley-Koo E., Cruz S. A., *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 4603.
- [46] Boeyens J. C. A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, **90**, 3377.
- [47] Connerade J. P., Dolmatov V. K., Lakshmi P. A., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2000, **33**, 251.
- [48] Garza J., Vargas R., Vela A., Sen K. D., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2000, **501/502**, 183.
- [49] Aquino N. Flores-Riveros A., River-Silva J. F., *Phys. Lett. A.*, 2003, **307**, 326.
- [50] Díaz-García C., Cruz. S. A., *Phys. Lett. A.*, 2006, **353**, 332.
- [51] Cruz S. A. Díaz-García C., Covarrubias G., *Int. J. Quantum Chem.*, 2005, **102**, 897.
- [52] Díaz-García C., Cruz S. A., *Int. J. Quantum Chem.*, 2008, **108**, 1572.

- [53] Cruz S. A., Díaz-García C., Pathak A. P., Soullard J., Nucl. Met. Phys. Res. B, 2005, **230**, 46.
- [54] Cruz S. A., Adv. Quantum Chem., 2009, **57**, 255.
- [55] Gorecki J., Byers-Bromn W., J. Chem. Phys., 1988, **89**, 2138.
- [56] Mateos-Cortés S., Ley-Koo E., Cruz S. A., Int. J. Quantum Chem., 2002, **86**, 376.
- [57] Marín J. L., Muñoz G., J. Mol. Struct. (Theochem), 1993, **287**, 281.
- [58] Pupyshev V. I., Bobrikov V. V., Int. J. Quantum Chem., 2003, **100**, 528.
- [59] Cruz. S. A., Colín-Rodríguez R., Int. J. Quantum Chem., 2009, **109**, 3041.
- [60] LeSar R., Hershcbach D. R., J. Phys. Chem., 1981, **85**, 2798.
- [61] LeSar R., Hershcbach D. R., J. Phys. Chem., 1983, **87**, 5202.
- [62] Pang T. Phys. Rev. A., 1994, **49**, 1709.
- [63] Colín-Rodríguez R., Cruz S. A., J. Phys. B: Mol. Opt. Phys., 2010, **43**, 235102.
- [64] George Arfken, Mathematical Methods For Physicists, Academic Press, 1970, 103-106.
- [65] Bates D. R., Kathleen K., Stewart A. L., Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1953, **A 246**, 215.
- [66] Jaffé G., Z. Physik, 1934, **87**, 535.
- [67] Peek J. M., J. Chem. Phys., 1965, **43**, 3004.
- [68] Aubert M., Le Sech C., Phys. Rev. A., 1976, **13**, 632.
- [69] John C. Slater, Quantum Theory On Molecules and Solids, Vol. 1, McGraw-Hill, 1963.
- [70] Ceperley D. M., Adler B., Science, 1986, **231**, 555.

- [71] Lenosky T. J., Kress I. D., Collins L. A., Kwon I., Phys. Rev. B., 1997, **55**, 11907.
- [72] Sako T., Diercksen G. H. F., J. Phys. C., 2008, **20**, 155202.
- [73] Ramachandran C. N., Roy D., Sathyamurthy N., Chem Phys. Lett., 2008, **461**, 87.
- [74] Bruno M., Palumbo M., Marini A., Del Sole R., Ossicini S., Phys. Rev. Lett., 2007, **98**, 036807.
- [75] Degoli E., Ossicini S. Surf., Sci., 2000, **470**, 32.
- [76] Soullard J., Santamarina R., Jellinek J., J. Chem. Phys., 2008, **128**. 064316.
- [77] Garza J., Vargas R., Aquino N., Sen K. D., J. Chem Sci., 2005, **117**, 379.
- [78] Dickinson B. N., J. Chem. Phys., 1933, **1**, 317.
- [79] Weinhold, F., J. Chem. Phys., 1971, **54**, 530.
- [80] Cottrell T. L., Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 337.
- [81] Singh K., K. Physica, 1964, **30**, 211.
- [82] Gorecki J., Byers-Brown W., J. Chem. Phys., 1988, **89**, 2138.
- [83] Patil S. H., J. Phys. B., 2001, **34**, 1049.
- [84] Kang S., Liu Q., Meng, H-Y., Shi T-Y., Phys Lett. A., 2007, **360**, 608.
- [85] Programa proporcionado en forma gratis por Computational Chemistry List, Ltd
<http://www.ccl.net/cca/software/SOURCES/FORTRAN/simplex/index.shtml>.
- [86] Kato, T. Commnum Pure Appl. Math., 1957, **10**, 151.
- [87] Kolos W., Roothaan, C. C. J., Rev. Mod. Phys., 1960, **32**, 205.
- [88] Kultzenigg W., Schwarz, W. H. E., Phys Rev. A., 1982, **26**, 2361.
- [89] Marín J. L., Cruz S. A., J. Phys. B., 1991, **24**, 2899.
- [90] Kolos W., Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., 1960, **32**, 219.

- [91] Rose N., Phys. Rev. 1931, **38**, 2099.
- [92] Levine I. N., Quantum Chemistry, 2nd edición, 1974, Boston: Allyn and Bacon.
- [93] Weinbaum S. J., J Chem. Phys., 1933, **1**, 593.
- [94] Morse P. M., Feshbach H., Methods of Theoretical Physics Part II, 1953, New York: MacGraw-Hill.
- [95] Kolos W., Wolniewicz L., J. Mol. Spectrosc., 1975, **54**, 303.
- [96] Das G., Wahl A. C., J. Chem. Phys., 1966, **44**, 87.
- [97] Dunham J. L., Phys. Rev., 1932, **41**, 721.
- [98] Jastrow R., Phys. Rev., 1955, **98**, 1479.
- [99] Hirschfelder J. O., J. Chem. Phys., 1963, **39**, 3145.
- [100] Siebbeles L. D., Le Sech C., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 1994, **27**, 4443.
- [101] Colín-Rodríguez R., Cruz S. A., Díaz-García C., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2011, **44**, 241001.
- [102] James H. M., Coolidge A. S., J. Chem. Phys., 1933, **1**, 825.
- [103] Scully M. O., Allen R. E., Dou Y., Kapale K. T., Kim M., Chen G., Svidzinsky A. A., Chem. Phys. Lett., 2004, **389**, 385.
- [104] Rothenberg S., Davidson E. R., J. Chem. Phys., 1966, **45**, 2560.

Artículos Publicados.

Spheroidal Confinement of a Single Electron and of the Hydrogen Atom, the H_2^+ and HeH^{++} Molecular Ions With Arbitrary Nuclear Positions Along the Major Axis

SALVADOR A. CRUZ, RICARDO COLÍN-RODRÍGUEZ

Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Apartado Postal 55-534, 09340 México, D.F., México

Received 8 February 2009; accepted 13 March 2009

Published online 30 April 2009 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

DOI 10.1002/qua.22257

ABSTRACT: Evidence is given on the usefulness of the variational method to explore the nonseparable Schroedinger problem for the energy evolution of one-electron atoms and diatomic molecular ions confined by a hard prolate spheroidal cavity when the nuclear positions do not coincide with the foci. In this work, we study explicitly the case of the hydrogen atom (H) and the H_2^+ and HeH^{++} under the aforementioned confinement conditions and obtain variationally the energy evolution as a function of nuclear positions along the major axis of a confining spheroid of fixed size and eccentricity. The particular case of an electron (e^-) under the same confinement conditions is also addressed using the same methodology. Our calculations are restricted to the ground states of H ($1s\sigma$), HeH^{++} ($1s\sigma$), e^- ($1s\sigma$) and the ground-state ($1s\sigma_g$) and first excited state ($2p\sigma_u$) of H_2^+ . It is shown that a simple LCAO Dickinson-type variational ansatz wavefunction adapted for the confinement case of all systems treated in this work provides very rewarding results for the energy dependence on the size and shape of the confining cavity when compared with corresponding available exact calculations. For e^- as well as for H, H_2^+ and HeH^{++} with “on-focus” nuclear positions excellent general quantitative agreement is observed. For the “off-focus” case, moderate quantitative agreement is obtained with available accurate B-spline variational calculations for H. For the molecular systems with “off-focus” nuclear positions, the results of this work are the first of this kind. © 2009 Wiley Periodicals, Inc. *Int J Quantum Chem* 109: 3041–3054, 2009

Key words: molecular ion; quantum confinement; variational method; hydrogen

Correspondence to: S. A. Cruz; e-mail: cruz@xanum.uam.mx

1. Introduction

The effect of spatial limitation on the behavior of an otherwise free quantum system has attracted a great deal of interest among researchers because of the unusual physical properties posed by the confined system when compared with its free counterpart. New technologies based on nanostructured materials keep this feature as a common characteristic allowing the tailoring of materials with novel electronic and optical properties as in the case of semiconductor quantum dots, wires, and films [1–4]. On the other hand, atom and molecule insertion into nanocavities-like fullerene cages [5–8] and nanochannels-like carbon nanotubes and zeolites [9, 10] allow for remarkable differences in their physical and chemical behavior [7, 11, 12]. Moreover, the behavior of matter under high pressures may be envisaged through local pressure effects on the electronic and structural properties of atoms and molecules spatially limited by a dense condensed medium [12–15]. All these challenging problems have motivated an increasing interest to generate appropriate theoretical treatments ranging from box models [7, 11, 16], quantum Monte-Carlo methods [17], ab initio molecular dynamics [18] up to quantum chemical molecular orbital theory [19, 20] and density functional theory [3, 4, 21, 22]. Indeed, this account of reference work is not exhaustive. Recent comprehensive reviews on the subject are available for the interested reader [7, 11, 23].

In spite of the high degree of development of powerful theoretical techniques to realistically analyze more complex confined systems, the study of confined one-electron systems still provides important clues on the physical understanding of confinement effects. For instance, in the electronic behavior of hydrogenic impurities and H_2^+ -like impurities in semiconductor heterostructures [24] as well as in the role of pressure in ionization and dissociation processes of H_2 in the interior of giant planets and massive stars [25]. In this connection, the hydrogen atom H, the hydrogen molecular ion H_2^+ , and the HeH^{++} ion are the simplest examples of atomic and homo and heteronuclear molecular systems in nature whose study under confinement conditions has served as an important reference to calibrate different theoretical models. It is worth to point out here that hard-wall confinement models are known to overestimate some physical properties of the system under study [7, 11, 16, 23]. However, they are

of great value as a surveying tool to explore changes in the characteristic features of a spatially limited physical system before a more realistic model is developed.

In this work, we shall be concerned with the variational treatment of a mono-electronic system in the Coulomb field of two nuclear charges Z_a and Z_b separated a distance R and confined within a hard prolate spheroidal box. We shall consider the particular cases where $Z_a = Z_b = 1(H_2^+)$, $Z_a = 2, Z_b = 1(HeH^{++})$, $Z_a = 1, Z_b = 0(H)$ and $Z_a = Z_b = 0$ (electron, e^-). Our main motivation is twofold: First, to show that a simple LCAO-type wavefunction originally proposed by Dickinson [26] for the variational study of the free H_2^+ ion in its $1s\sigma_g$ ground state and later extended by Weinhold [27] for the $2p\sigma_u$ state constitute an excellent ansatz for all the systems treated in this study when properly adapted for the confined case; Second, to show the usefulness of the variational method and the Dickinson-like ansatz wavefunction to account for the nonseparable Schroedinger problem for the energy evolution of mono-electronic atoms and diatomic molecules confined by hard spheroidal boxes when the nuclear positions do not coincide with the foci of the spheroidal cavity.

Indeed, different approaches have been proposed to study the H_2^+ and HeH^{++} systems within the model of confinement in a spheroidal box ranging from approximate treatments [28–32] up to exact solutions to the Schroedinger equation [33, 34]. A common feature appearing in all these studies is the use of prolate spheroidal coordinates where the nuclear positions are clamped at the foci of the confining spheroidal cavity. Furthermore, the hydrogen atom enclosed by a prolate spheroidal cavity has been also studied on the same footing [32, 33, 35, 36], except for a recent report by Kang et al. [37], who use the linear variation method and B-spline expansions for the wavefunction to analyze the more general situation whereby the atom nuclear position is located out of the foci.

In contrast with previous studies, in this work, we study variationally, using the Dickinson ansatz, the energy evolution of the $H_2^+(1s\sigma_g, 2p\sigma_u)$ and $HeH^{++}(1s\sigma)$ molecular ions confined by a hard prolate spheroidal box with their nuclei located at an arbitrary position along the major axis. Corresponding results are also presented for the H atom in its ground state ($1s\sigma$) and compared with the results of Kang et al. Also, within the same spirit, the $1s\sigma$ ground state energy of an electron confined by a prolate spheroidal box is studied. For the mo-

lecular case, to our knowledge, this is the first time this problem is addressed allowing for the possibility to incorporate nuclear-position relaxation when the molecular system is enclosed within a spheroidal cavity with arbitrary fixed geometry.

Although our aim here is not to obtain highly accurate energy values for the energy, the results of this work for on-focus nuclear positions compare in general quite well with corresponding available exact and approximate calculations, pointing to the adequacy of the adapted Dickinson-type ansatz wavefunction. In this connection, a brief discussion on the quality of the variational wavefunction is presented by resorting to Kato's nuclear cusp condition [38]. This is done taking the case of H_2^+ with nuclei located on-focus for which the variational energies show excellent quantitative agreement with exact calculations. While the exact wavefunction satisfies the nuclear cusp condition at all times, it is found here that this condition is only approximately satisfied by the Dickinson-type wavefunction showing more marked deviations for stronger confinement. Interestingly enough, comparison between the variational wavefunction and the exact one along the internuclear axis and for the same strong confinement conditions renders an overall strikingly good average quantitative agreement. It is deemed from this analysis that full compliance with Kato's nuclear cusp condition by a variational wavefunction is not a stringent criterion to guarantee accurate energy values.

This article is organized as follows. In Section 2, the statement of the problem is presented as well as the relevant aspects of the theory. In Section 3, the general results of this work are presented with a discussion for each system treated in different subsections. Finally, in Section 4, the conclusions of this work are presented. Atomic units are used throughout unless otherwise stated.

2. Theory

Let us consider the one-electron diatomic molecular ion confined by a prolate spheroid defined by $\xi = \xi_0$ and characterized by an interfocal distance D and major axis $C = D\xi_0$. In contrast with previous studies, here, we locate the nuclei at arbitrary positions along the major axis of the confining spheroid, as shown in Figure 1. According to this figure, the nuclei of charges Z_a and Z_b are located a distance d_a and d_b to the left and right of the origin,

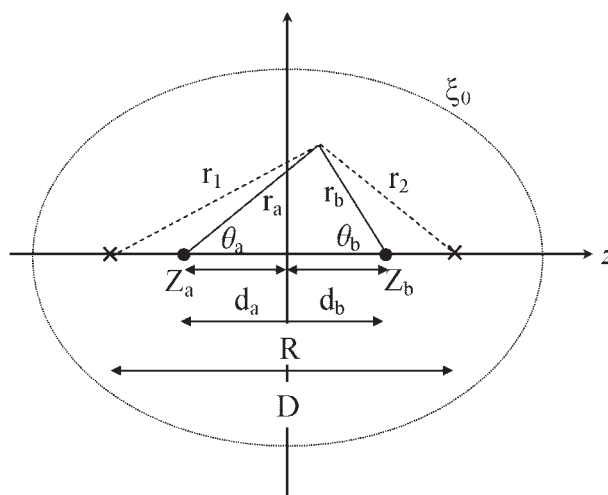


FIGURE 1. Schematic diagram showing the prolate spheroidal box defined by ξ_0 . The nuclei of charges Z_a and Z_b are positioned at distances from the origin d_a and d_b , respectively. R is the internuclear distance, and D is the interfocal distance. r_a , r_b are the distances from the electron to each of the nuclei and r_1 , r_2 the corresponding distances to the foci. ϑ_a and ϑ_b are the corresponding polar angles for r_a and r_b relative to each nuclei.

respectively. Hence, the Hamiltonian for this confined system reads in atomic units as:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b} + \frac{Z_a Z_b}{R} + V_c \equiv H_{el} + \frac{Z_a Z_b}{R}, \quad (1)$$

where H_{el} defines the Hamiltonian for the electronic part; r_a , r_b denote the distances from the electron to each nuclei, $R = d_a + d_b$ is the internuclear separation and V_c the confining barrier imposed by the spheroidal boundary (S), which in our case is assumed to be infinitely high, that is,

$$V_c = \begin{cases} \infty & (r_a, r_b) \in S \\ 0 & (r_a, r_b) \notin S \end{cases} \quad (2)$$

Because of the spheroidal symmetry of the confining box, it is convenient to cast the electronic Hamiltonian in terms of the prolate spheroidal coordinates:

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{D} \quad (3a)$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{D} \quad (3b)$$

$$\phi = \phi \quad (3c)$$

with r_1 and r_2 the distances from the electron to the foci (see Fig. 1). Hence,

$$H_{el} = -\frac{2}{D^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b} + V_c(\xi = \xi_0) \quad (4)$$

where r_a and r_b are expressed in terms of the new coordinates as

$$r_i = \sqrt{D^2(\xi^2 + \eta^2 - 1)/4 + d_i^2 \pm d_i D \xi \eta} \quad (5)$$

with $i = a, b$ and the minus sign is assigned to $i = b$.

Clearly, once the nuclear positions do not correspond to the foci, by virtue of Eq. (5) the Coulomb term appearing in Eq. (4) makes the Hamiltonian non separable for the (ξ, η) dependence. In spite of this, the azimuthal symmetry around the ϕ coordinate still makes the Hamiltonian separable so that the corresponding eigenfunctions may be expressed as:

$$\Psi(\xi, \eta, \phi) = \psi(\xi, \eta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (6)$$

with $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ the azimuthal quantum number defining the $\sigma, \pi, \delta, \dots$ states and $\psi(\xi, \eta)$ that part of the total wavefunction which now has to be constructed through use of approximate methods. This aspect was originally pointed out by Kang et al. [37] in their study of the hydrogen atom confined by a spheroidal cavity.

We now use the direct variational method to study the confined H_2^+ , HeH^{++} and H systems when the nuclei are located at and off the foci of the confining spheroid. Also, the case of an equally confined electron will be analyzed on the same grounds. In the following, we shall restrict our study to σ states ($m = 0$), particularly the ground state unless otherwise specified.

Our first task is to choose an ansatz wavefunction flexible enough to allow proper description of the aforementioned systems. Although different trial wavefunctions have been proposed in the past

for the variational treatment of H_2^+ [28–31], HeH^{++} [32] and H [32, 35] under spheroidal confinement, we find appropriate the simple LCAO ansatz for free H_2^+ first proposed by Dickinson [26] and later refined by Weinhold [27]:

$$\psi_{\pm}(r_a, \vartheta_a; r_b, \vartheta_b) \approx \varphi_{1s}(r_a) \pm \varphi_{1s}(r_b) + c[\varphi_{2p}(r_a, \vartheta_a) \pm \varphi_{2p}(r_b, \vartheta_b)], \quad (7)$$

where the plus sign corresponds to the symmetric $1s\sigma_g$ state and the minus sign to the antisymmetric $2p\sigma_u$ state. Here, φ_{1s} and φ_{2p} correspond to hydrogen-like orbitals centered at the nuclear positions (d_a and d_b in Fig. 1) given explicitly as:

$$\varphi_{1s}(r_i) = (\alpha^3/\pi)^{1/2} e^{-\alpha r_i}, \quad (8a)$$

$$\varphi_{2p}(r_i, \vartheta_i) = (\beta^5/\pi)^{1/2} r_i \cos \vartheta_i e^{-\beta r_i}, \quad (8b)$$

where the index “ i ” denotes either nucleus a or b ; r_i is the electron distance to nucleus “ i ,” ϑ_i is the polar angle between r_i and R measured from each nuclear position and α, β, c are variational parameters.

The physically appealing simplicity of the Dickinson wavefunction given by Eqs. (7) and (8a–b) whereby the inclusion of 2p-type atomic orbitals allows to account for polarization and charge redistribution will be shown to be flexible enough for the purposes of our study. Accordingly, let us briefly discuss the construction of the variational ansatz wavefunctions to be used for each of the confined systems studied in this work.

From Figure 1 and using the same notation as before to identify nuclei a and b , the following relation may be easily derived:

$$r_i \cos \vartheta_i = (d_i \pm D\xi\eta/2); (i = a, b), \quad (9)$$

where the minus sign is used for $i = b$. Hence, using Eqs. (7)–(9) the Dickinson-like ansatz wavefunction for the systems confined within the spheroid $\xi = \xi_0$, is proposed as:

$$\psi(\xi, \eta) \approx \{(a_1^3/\pi)^{1/2} e^{-a_1 r_a} + C_P(a_2^3/\pi)^{1/2} e^{-a_2 r_b}\} + G[(d_a + D\xi\eta/2)(a_3^5/\pi)^{1/2} e^{-a_3 r_a} + C_P(d_b - D\xi\eta/2)(a_4^5/\pi)^{1/2} e^{-a_4 r_b}](1 - \xi/\xi_0), \quad (10)$$

where r_a and r_b are given by Eq. (5) and the last factor in parenthesis has been introduced so that $\psi(\xi = \xi_0, \eta) = 0$ at the boundary. The quantities $(a_i, i = 1 - 4)$ and G in Eq. (10) are variational

parameters with $C_p = 1$ for all systems in their ground state and $C_p = -1$ for the $2p\sigma_u$ state of H_2^+ . Accordingly, the variational ansatz wavefunctions specific for the different atomic and molecular systems studied in this work may be easily constructed through Eq. (10) and the following assignments for their respective variational parameters and C_p coefficient:

$$H_2^+:(a_1 = a_2 = \alpha, a_3 = a_4 = \beta; G = c), C_p = [1(1s\sigma_g); -1(2p\sigma_u)], \quad (11a)$$

$$HeH^{++}:(a_1 = \lambda, a_2 = \mu, a_3 = \gamma, a_4 = \delta; G = c'), C_p = 1(1s\sigma), \quad (11b)$$

$$H:(a_1 = \kappa, a_2 = 0, a_3 = \nu, a_4 = 0; G = c''), C_p = 1(1s\sigma). \quad (11c)$$

From now on, we shall refer to the above equations to denote a particular wavefunction. For a confined electron within the spheroidal box ($1s\sigma$ state) we first recognize that the Hamiltonian [Eq. (4)] for $Z_a = Z_b = 0$ keeps a symmetric character as in the case of H_2^+ ($Z_a = Z_b = 1$). Hence, the ansatz wavefunction for the confined electron in its ground state is constructed from the symmetric term for H_2^+ given by Eq. (11a). In this case, the absence of nuclei demands of a proper assignment for d_a and d_b in Eq. (10), which now become alternative reference points to describe the electron position. Two natural choices are: (i) setting $d_a = d_b = 0$, which corresponds to considering the radial distance from the origin and (ii) setting $d_a = d_b = D/2$, that is, the foci as reference points, becoming the familiar transformation to the prolate spheroidal coordinate system. Using these two choices for d_a and d_b into the symmetric term in Eq. (11a) the corresponding alternative ansatz wave functions may be easily constructed with the parameter assignments as above. However, here we give their explicit form for comparison purposes:

$$\psi_e^1(\xi, \eta) \approx (a^3/\pi)^{1/2} e^{-\frac{aD}{2}\sqrt{\xi^2 + \eta^2 - 1}} (1 - \xi/\xi_0), (d_a = d_b = 0) \quad (12a)$$

with a the variational parameter and for $d_a = d_b = D/2$:

$$\psi_e^{II}(\xi, \eta) \approx \{2(a_1^3/\pi)^{1/2} e^{-\frac{a_1 D \xi}{2}} \text{Cosh}(a_1 D \eta / 2) +$$

$$+ c_e D (b^5/\pi)^{1/2} e^{-\frac{bD\xi}{2}} [\text{Cosh}(bD\eta/2) + \xi\eta \text{Sin}h(bD\eta/2)]\} (1 - \xi/\xi_0) \quad (12b)$$

with (a_1, b, c_e) the corresponding set of variational parameters. Clearly, the first choice provides a much simpler ansatz and, as we shall see further below, it turns out to be the best option.

Once the trial wavefunctions have been set for each system, a spheroidal cavity of eccentricity $1/\xi_0$ and interfocal distance D are defined as well as the nuclear positions d_a and d_b (hence the internuclear separation R). The associated electronic energy is then evaluated as

$$E_{el}(\omega_i; \xi_0, D, R) = \langle \psi | H_{el} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle, \quad (13)$$

where ω_i denotes the corresponding set of variational parameters to be obtained after the energy optimization, that is,

$$\frac{\partial E_{el}(\omega_i; \xi_0, D, R)}{\partial \omega_i} = 0. \quad (14)$$

Clearly, the total energy is obtained after considering the nuclear repulsion as given in Eq. (1). We now proceed to present and discuss the particular results of this work for each system.

3. Results and Discussion

3.1. SPHEROIDAL CONFINEMENT OF THE H_2^+ AND HeH^{++} SYSTEMS WITH OFF-FOCUS NUCLEAR POSITIONS

To gain some confidence on the adequacy of the ansatz wavefunctions given by Eqs. (11a) and (11b) for the variational treatment of the energy evolution of the confined H_2^+ and HeH^{++} systems, we first compare the predictions of this work with corresponding available exact calculations by Ley-Koo and Cruz [33] for the case of nuclei clamped at the foci and interfocal distance 2 a.u., which in our case corresponds to $d_a = d_b = 1$ a.u., $D = R = 2$ a.u.

Table I shows the electronic energy values obtained in this work when compared with those of Ref. [33] for the states $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ of the H_2^+ molecular ion inside the spheroidal cavity for a selected set of values for ξ_0 . For proper numerical reference, the values of the variational parameters defined in Eq. (11a) are also shown for each case.

TABLE I

Results of this work for the electronic energy of the $(1s\sigma_g)$ and $(2p\sigma_u)$ states of H_2^+ with nuclear positions located at the foci of a confining prolate spheroidal cavity of interfocal distance $D = R = 2$ a.u. with different sizes and eccentricities.

$H_2^+(1s\sigma_g)$	E_{exact}^a	$E_{\text{this work}}$	α	β	c
ξ_0					
5.6924	-1.1025	-1.1022	1.04680	1.50333	0.052555
2.2237	-0.75	-0.7499	0.68431	0.72221	-0.055985
1.9934	-0.5	-0.4999	0.65609	1.01579	0.028979
1.7434	0.025	0.0258	0.61314	0.95913	0.198511
1.6150	0.5	0.5025	0.58009	0.96364	0.382685
1.3621	2.5	2.5214	0.57816	0.89306	4.532560
$H_2^+(2p\sigma_u)$					
3.9610	-0.625	-0.6248	0.77066	0.56429	-0.505382
2.4309	-0.175	-0.1745	0.36950	2.50723	-0.001305
2.2838	-0.025	-0.0237	0.36060	4.11844	-0.000350
2.0836	0.275	0.2786	0.32593	1.23009	0.004581
1.8140	1.0	1.0109	0.21081	1.13925	0.010469
1.5557	2.5	2.5286	0.05224	1.27212	0.000705

Also shown are the corresponding exact calculations of Ref. [33] for comparison. The values of the associated variational parameters in Eq. (11a) are also shown. All quantities are given in atomic units

^a Ref. [33].

Interestingly, the variational calculations remain very close to the exact ones (less than 0.5% difference) and keep this quantitative trend for all the tabulated results of Ref. [33] not shown here. A further test of the adequacy of Eq. (11a) for this system is provided in Table II, where we compare the predictions of this work with exact calculations by Mateos et al. [34] for the behavior of the *total* energy of the $1s\sigma_g$ state of H_2^+ confined within a prolate spheroid with fixed major axis $C = R\xi_0 = 5$ a.u. and different values for the internuclear distance R . Once again, excellent quantitative agreement (less than 0.5% difference) is obtained for all cases.

On the other hand, Table III displays the results for the energy evolution of the $1s\sigma$ state of the confined HeH^{++} molecular ion using the ansatz wavefunction given by Eq. (11b) and compared to corresponding exact calculations [33] for $R = 2$ a.u. and different values of ξ_0 . Here also, the associated values of the required variational parameters according to Eq. (11b) are given for completeness. An excellent overall quantitative agreement is observed relative to the exact results, although in this case five variational parameters are required due to the inherent asymmetry of this heteronuclear system.

The accuracy of the energy values obtained in the above variational calculations for on-focus nuclear positions points to the adequacy of the Dickinson-type ansatz for the variational analysis of the

TABLE II

Total energy behavior of the ground state energy of H_2^+ enclosed by a prolate spheroidal cavity with major axis $C = 5$ a.u. and varying internuclear distances.

$R(\text{a.u.})$	$H_2^+(1s\sigma_g), C = R\xi_0 = 5 \text{ a.u.}$	
	E_{exact}^a	$E_{\text{this work}}$
0.5	0.292328	0.2927
0.8	-0.260535	-0.2601
1.1	-0.429173	-0.4287
1.4	-0.471751	-0.4716
1.5	-0.471784	-0.4703
1.6	-0.466979	-0.4657
1.9	-0.430244	-0.4294
2.2	-0.366949	-0.3665
2.5	-0.279130	-0.2789
2.8	-0.163430	-0.1634

Corresponding exact results from Ref. [34] are also shown for comparison. All quantities are given in atomic units.

^a Ref. [34].

TABLE III

Results of this work for the electronic energy of the $1s\sigma$ state of HeH^{++} with nuclear positions located at the foci of a confining prolate spheroidal cavity of interfocal distance $D = R = 2$ a.u. with different sizes and eccentricities.

$\text{HeH}^{++}(1s\sigma)$							
ξ_0	E_{exact}^a	$E_{\text{this work}}$	λ	μ	γ	δ	c'
4.1366	-2.512	-2.5085	1.78310	0.04736	2.61611	0.37075	-0.022826
2.0952	-2.25	-2.2474	1.50983	0.35477	0.95773	0.03511	-0.559315
1.6410	-1.25	-1.2498	1.24460	0.24738	0.83865	0.13013	-0.339062
1.5499	-0.75	-0.7498	1.10991	0.06064	0.29734	0.80484	-0.015743
1.5211	-0.55	-0.5498	1.08340	0.06241	0.10159	1.50195	0.014580
1.4313	0.25	0.2519	1.00821	0.03839	1.56570	0.92123	0.133716
1.3705	1.0	1.0066	0.96425	0.02301	1.42915	0.83491	0.337940
1.2861	2.5	2.5304	0.95795	0.00967	1.45127	0.99922	0.907864

Also shown are the corresponding exact calculations of Ref. [33] for comparison. The values of the associated variational parameters in Eq. (11b) are also shown. All quantities are given in atomic units.

^a Ref. [33].

one-electron diatomic molecular ion confined by hard prolate spheroidal cavities. It is well known, however, that Kato's nuclear cusp condition [38] should be considered to test the quality of the wavefunction. According to Kato, the spherically averaged derivative of the wavefunction at the position of a nucleus must satisfy the requirement:

$$\lim_{r_i \rightarrow 0} \langle \partial\psi / \partial r_i \rangle = -Z_i \psi(r_i = 0) \quad (15)$$

where r_i is the radial distance from the electron to nucleus "i" of charge Z_i and the angular brackets indicate the angular average over a small sphere about the nuclear position. A better estimate of the cusp condition, consistent with the symmetry of the diatomic molecule is obtained in prolate spheroidal coordinates, which for H_2^+ becomes [39]:

$$\left[\frac{1}{R\psi} \left(\frac{\partial\psi}{\partial\xi} - \frac{\partial\psi}{\partial\eta} \right) \right]_{\xi=1, \eta=1} = -1 \quad (16)$$

where R is the internuclear distance.

We have chosen as a test example the confined H_2^+ molecular ion with nuclear positions at the foci. Table IV shows the cusp values obtained from the left hand side of Eq. (16) using Eq. (11a) for the $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ states for $R = 2$ a.u. and selected values of ξ_0 taken from Table I. In all cases the corresponding exact wavefunction fully satisfies Eq. (16). However, for the variational wavefunction the cusp condition is approximately satisfied for the larger values of ξ_0 with more pronounced deviations as ξ_0 is

reduced. This is not surprising, as it is well known that even for the free H_2^+ system the simple LCAO wavefunction given by Eq. (7) the nuclear cusp conditions are only approximately satisfied due to the intrinsic overlap between the atomic orbital components [40]. To assess a better judgment on this issue, we have plotted in Figures 2(a) and (b) the normalized $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ variational wavefunctions, respectively, along the internuclear axis for the associated ξ_0 values given in Table IV. Also, the corresponding exact wavefunctions are shown (open circles) for the strongest confinement condition, where the most pronounced deviations from the nuclear cusp condition occur for the variational

TABLE IV

Cusp values according to Eq (16) for the variational ground and first excited state wavefunctions of H_2^+ with nuclear positions located at the foci of a confining hard prolate spheroidal cavity with interfocal distance $R = 2$ a.u. and different eccentricities ($1/\xi_0$).

ξ_0	$1s\sigma_g$	$2p\sigma_u$
5.6924	-1.028	
3.9610		-1.024
2.2838		-1.091
2.2237	-0.963	
1.8140		-1.287
1.7434	-1.110	
1.5557		-1.535
1.3621	-1.528	

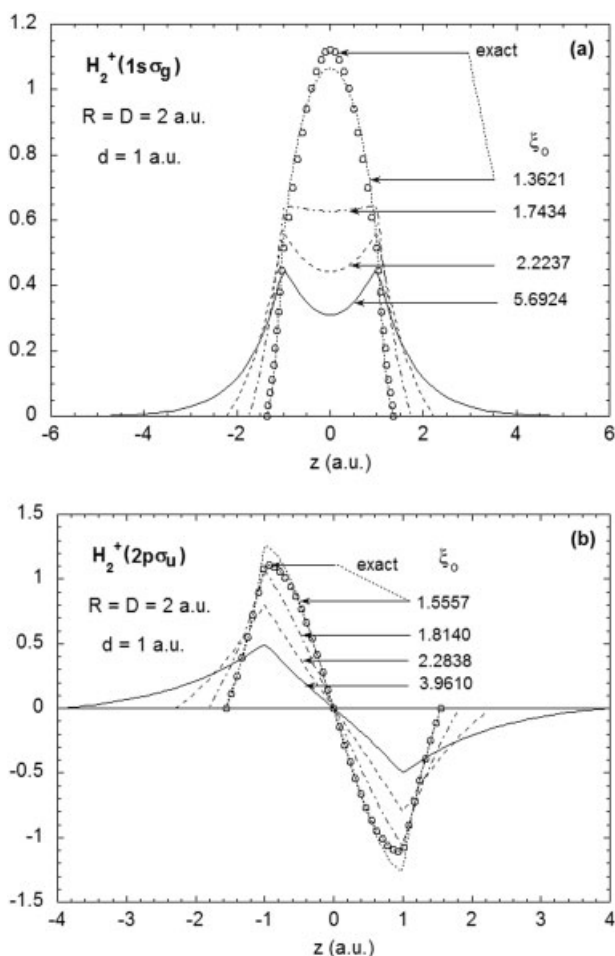


FIGURE 2. Internuclear axis behavior of the normalized (a) ($1s\sigma_g$) and (b) ($2p\sigma_u$) variational wavefunctions of H_2^+ with nuclear positions located on the foci of confining prolate spheroidal cavities with interfocal distance $R = 2$ a.u. and different eccentricities ($1/\xi_0$). The corresponding values of the exact wavefunction for strong confinement in each case (open circles) are also shown for comparison.

wavefunction. A very good overall quantitative agreement is observed with slight differences in amplitude in the center of the internuclear separation for the bonding orbital and at the nuclear positions for the antibonding orbital. Although one would expect a poor quality of the wavefunction for this strong confinement regime—in view of its marked departure from satisfying the nuclear cusp condition—this is shown not to be the case. This behavior might explain the reasonable good agreement between the variational and exact energies even for the small values of ξ_0 . More importantly, this example shows that the nuclear cusp condition

is not a stringent requirement for the variational wavefunction to provide reasonably accurate energy values. This aspect deserves further investigation and will not be pursued here.

In view of the previous analysis, we deem it is possible to use Eqs. (11a) and (11b) to explore with some confidence the general case of the H_2^+ and HeH^{++} molecular ions confined by prolate spheroidal cavities, with nuclear positions off the foci. We now proceed to the analysis of this problem.

Choosing a fixed cavity size, defined by a major axis $C = D\xi_0 = 4$ a.u. and eccentricity $1/\xi_0 = 0.5$, the nuclear positions were located at equal varying distances to the right and left of the origin, that is, $d_a = d_b = d$ in Figure 1, such that $0 < d \leq C/2$. For each value of d , the electronic energy was then optimized using Eqs. (11a) and (11b) for the $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ states of H_2^+ and 1σ for HeH^{++} , respectively. Table V shows the results of this work for the corresponding energies and variational parameters for selected values of the nuclear positions in both systems. Note that when the nuclei are located exactly at the focal positions ($d = 1$ a.u., $\xi_0 = 2$), careful comparison with the corresponding exact results of Tables I and III for similar ξ_0 values indicates consistency. The electronic and total energy behavior as a function of nuclear positions may be better appreciated from Figures 3(a) and (b). From these figures two important observations arise. First, from Figure 3(a) for small values of d the electronic energy values show the correct tendency to the united-atom limit under confinement. In this case, the chosen spheroidal cavity has a minor axis of length 3.46 a.u. while the major axis is 4 a.u. long. Assuming a spherical cavity of average radius 1.8 a.u., an approximate calculation using the methods of Ref. 41 for hydrogen-like atoms confined by hard spherical cavities yields $E(He_{1s}^+) = -1.869$ a.u., $E(He_{2p}^+) = 0.968$ a.u., and $E(Li_{1s}^{2+}) = -4.469$ a.u.. These results are marked with an arrow in Figure 3(a) indicating the correct limit for each molecular state. The second observation deals with Figure 3(b) for the total energy. Here we note that the equilibrium nuclear positions are at $d \approx 0.6$ a.u. for H_2^+ in its ground state ($1s\sigma_g$) in this cavity, hence an internuclear equilibrium distance $R_{eq} \approx 1.2$ a.u. whereas for the first excited state ($2p\sigma_u$), $d \approx 0.95$ a.u. [$R_{eq} \approx 1.9$ a.u.]. Interestingly, even though the latter is a repulsive state for the free system, the confining effect of the cavity forces the nuclei to reach an equilibrium position.

TABLE V

Results of this work for the electronic energy values of $H_2^+(1s\sigma_g)$, $H_2^+(2p\sigma_u)$, and $HeH^{++}(1s\sigma)$ for a selected set of distances ($d_a = d_b = d$) from each nucleus to the origin and confined by a spheroidal box of interfocal distance $D = 2$ a.u. and eccentricity $1/\xi_0 = 0.5$.

$H_2^+(1s\sigma_g)$						
$d(\text{a.u.})$	E	α	β	c		
0.05	-1.8285	1.41454	2.19103	1.160060		
0.3	-1.4540	1.11033	1.78881	0.282307		
0.5	-1.1486	0.91769	1.82293	0.133014		
0.75	-0.8167	0.75489	2.94033	0.030802		
1.0	-0.5094	0.65697	1.02846	0.026021		
1.25	-0.2051	0.61336	4.26410	-0.014215		
1.5	0.0888	0.50525	3.44769	-0.020608		
$H_2^+(2p\sigma_u)$						
$d(\text{a.u.})$	E	α	β	c		
0.05	0.8424	0.21065	1.02223	-0.054889		
0.3	0.6987	0.41011	0.94615	-0.079684		
0.5	0.5216	0.28729	2.59647	0.001292		
0.75	0.3980	0.30821	1.79415	0.006304		
1.0	0.4537	0.29067	1.03203	0.011252		
1.25	0.6763	0.43778	5.31039	-0.003123		
1.5	1.0430	0.48992	4.30309	-0.007225		
$HeH^{++}(1s\sigma)$						
$d(\text{a.u.})$	E	λ	μ	γ	δ	c'
0.05	-4.3810	3.27822	1.44295	2.18739	2.13085	1.204250
0.3	-3.4349	2.34711	0.81997	1.91866	2.64540	0.202608
0.5	-2.9112	1.88549	0.41217	2.68984	1.41750	0.092372
0.75	-2.4781	1.54823	0.18348	0.28202	1.35234	-0.004981
1.0	-2.1485	1.44949	0.28292	1.12738	0.05085	-0.387046
1.25	-1.7180	1.40730	0.06683	2.40920	0.03398	-0.017094
1.5	-1.0770	1.49169	0.15243	3.06830	0.00210	-0.153582

Values for the associated variational parameters for each case are also given. All quantities are in atomic units.

Clearly, this is a metastable state which might not exist as such for finite barrier confinement. Finally, from Figure 3(b) the HeH^{++} equilibrium internuclear distance is attained at $d \approx 0.85$ a.u. [$R_{eq} \approx 1.7$ a.u.].

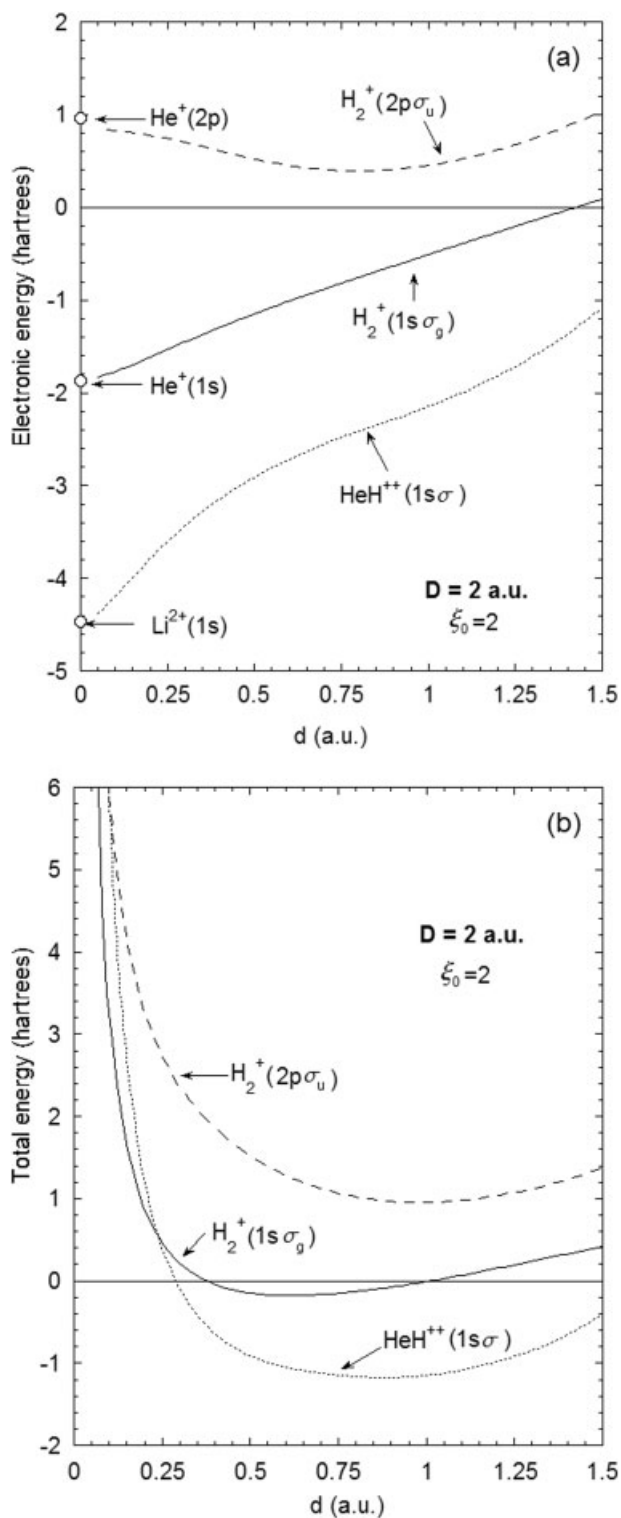
We note at this stage that by making the size and shape of the confining box independent of the location of the nuclei the confinement model is improved, allowing for a better estimate of the equilibrium internuclear distance and energy. In this connection, LeSar and Herschbach [30] developed a careful analysis of R_{eq} for H_2^+ by keeping fixed values for the spheroidal major axis and varying the internuclear distance. However, in their method the nuclear positions were kept coincident with the foci. If we take, for instance, their value $R_{eq} = 1.248$ a.u. for the interfocal position at equilibrium and major axis $C = D\xi_0 = 4$

a.u., their estimated total energy becomes -0.2369 a.u. In contrast, if we keep the same geometric parameters for the confining box and allow the nuclei to relax, the equilibrium distance becomes $R_{eq} = 1.254$ a.u. with energy -0.2690 a.u. This example shows the important limitations of the on-focus scheme to allow for a more adequate treatment of other properties such harmonic, anharmonic frequencies and rotational constants, as explicitly recognized by the latter authors [30].

3.2. SPHEROIDAL CONFINEMENT OF THE HYDROGEN ATOM WITH OFF-FOCUS NUCLEAR POSITION

We now discuss the application of the method proposed in this work to the case of a hydrogen

atom H enclosed within a hard prolate spheroidal cavity with its nucleus located at an arbitrary position along the major axis. Here we focus our attention on the ground state energy.



As in the previous cases, we first compare the predictions of this work using the ansatz wavefunction given by Eq. (11c) with corresponding exact [33] and approximate [35–37] calculations available in the literature for H with its nucleus fixed at one of the foci. Table VI shows the energy values obtained here for the $1s\sigma$ state of H confined by a hard prolate spheroid characterized by an interfocal distance $D = 2$ a.u. [$d_a = d_b = 1$ a.u. in Eq. (11c)] and for selected values of ξ_0 . Also shown are corresponding exact calculations by Ley-Koo and Cruz [33], accurate variational calculations using B-splines by Kang et al. [37], model wavefunctions determined by cusp and boundary conditions by Patil [36] and variational calculations using Coulson-type ansatz wavefunctions by Cruz et al. [35]. The variational parameters defined in Eq. (11c) for ξ_0 values corresponding to the exact calculations are also given for quantitative reference. A striking quantitative agreement (less than 1% difference) is observed with the exact calculations and with the accurate variational B-spline expansion values for $\xi_0 > 1.5$. Except for the accurate B-spline calculations by Kang et al., the actual energy values predicted by this work seem to be superior to the other approximate results.

As mentioned in the introduction, Kang et al. [14] have, for the first time, studied the behavior of different states of the hydrogen atom enclosed by a prolate spheroidal cavity for an arbitrary nuclear position along the major axis. Their work is based on the linear variation method and B-splines as basis functions for the wavefunction expansion. Because no direct comparison is done by these authors with the exact calculations for the on-focus nuclear position [33], in this case we have verified the accuracy of their reported calculations for the ground state using the method of Ref. 33 with excellent

FIGURE 3. (a) Electronic energy behavior of $\text{H}_2^+(1s\sigma_g, 2p\sigma_u)$ and $\text{HeH}^{++}(1s\sigma)$ as a function of the distance of each nucleus from the origin ($d_a = d_b = d$) for a confining prolate spheroid with interfocal distance $D = 2$ a.u. and eccentricity $1/\xi_0 = 0.5$. The arrows pointing to the open circles for $d = 0$ indicate the energy values for the confined united atom limit showing the correct tendency for each state (see text). (b) Behavior of the total energy for the systems shown in (a) as a function of d where corresponding equilibrium internuclear positions ($R_{\text{eq}} = 2d$) may be observed. Notice that the repulsive $\text{H}_2^+(2p\sigma_u)$ state becomes metastable under the confining effect of the box.

TABLE VI

Comparison of the results of this work with other exact and approximate calculations for the ground state energy of the hydrogen atom located at one of the foci of a confining prolate spheroidal cavity with interfocal distance $D = 2$ a.u. and different sizes and eccentricities.

ξ_0	E_{exact}^a	E^b	E^c	E^d	$E_{\text{this work}}$	κ	ν	c''
10		-0.499999	-0.4996	-0.4993(5)	-0.4997	0.90504	1.03045	-0.052238
7.9309	-0.49995				-0.4991	0.87098	0.97705	-0.073640
5.1423	-0.495			-0.4920	-0.4920	0.76968	0.87654	-0.141784
5		-0.493748	-0.4883		-0.4906	0.76181	0.87205	-0.147019
4.1048	-0.475			-0.4710	-0.4713	0.70793	0.85008	-0.180880
3.3931	-0.425			-0.4220	-0.4217	0.66505	0.83756	-0.202719
3.0697	-0.375			-0.3724	-0.3721	0.64728	0.82630	-0.209228
3		-0.360204	-0.3563		-0.3574	0.64358	0.82224	-0.210390
2.5918	-0.225			-0.2245	-0.2225	0.62140	0.76775	-0.219286
2.4142	-0.125			-0.1250	-0.1223	0.60982	0.70741	-0.231617
2.2298	0.025			0.0261	0.0283	0.59442	0.58581	-0.276941
2		0.321324	0.3330		0.3264	0.56946	0.24345	-1.115380
1.9978	0.325			0.3342(5)	0.3301	0.56921	0.23841	-1.161490
1.5		2.138205	2.357		2.1925	0.57979	1.55683	0.180748

The associated values for the variational parameters in Eq. (11c) are also displayed. All quantities are given in atomic units.

^a Ref. [33].

^b Ref. [37].

^c Ref. [36].

^d Ref. [35].

agreement. Hence, we may consider their calculations for the off-center nuclear position as highly accurate reference values to compare with for this system.

Table VII displays the energy predictions of this work when compared with the calculations by Kang et al. for the spheroidally confined H atom in its ground state and with its nuclear position at arbitrary distances from the origin along the major axis. In general, a moderate quantitative agreement between the variational and accurate energy values is observed with marked discrepancies as the spheroid gets more elongated and also for small values of d . Moreover, from this table we observe that when the nuclear position coincides with one of the foci, the variational calculations differ from the accurate ones by about 5% except for the most elongated spheroid with major axis ($C = D\xi_0 = 20$ a.u., $D = 19.596$ a.u.) where the difference becomes of about 12%. This is in contrast with the good overall agreement observed in Table VI for on-focus nuclear positions but with less elongated spheroids. This discrepancy might point to a limitation of the ansatz wavefunction [Eq. (11c)] to properly account for the ground-state energy of the H atom enclosed within largely deformed prolate

spheroidal cavities. The same limitation could apply to the molecular cases discussed before and hence further analysis is on call for these extreme confinement conditions. In view of this and the previous results, other accurate calculations are required for less stringent confinement conditions to assess definite conclusions on the adequacy of the Dickinson-type ansatz for the spheroidally confined H atom as well as for the mono-electronic diatomic molecules treated in this work, particularly for off-focus nuclear positions.

3.3. ONE-ELECTRON CONFINEMENT WITHIN A HARD PROLATE SPHEROIDAL CAVITY

We now study the capability of the Dickinson-type wavefunction for the variational study of the ground-state energy of an electron enclosed within a hard prolate spheroidal cavity. To the authors knowledge, no available exact calculations for this system have been reported in the literature for proper quantitative reference. Hence, as a first step, we have solved exactly the eigenvalue problem associated to the Hamiltonian given by Eq. (4) with $Z_a = Z_b = 0$ following the method prescribed by Ley-Koo and Cruz [33] in their study of one-elec-

TABLE VII

Comparison between the predictions of this work and accurate B-spline calculations of Ref. [37] for the H atom in its ground state confined by spheroidal cavities of different sizes and eccentricities and with its nuclear position located at various positions relative to the origin.

$d(\text{a.u.})$	$C = 3 \text{ a.u.}, \xi_0 = 1.5$		$C = 6 \text{ a.u.}, \xi_0 = 1.34614$		$C = 10 \text{ a.u.}, \xi_0 = 1.09109$		$C = 20 \text{ a.u.}, \xi_0 = 1.02062$	
	E^a	$E_{\text{this work}}$	E^a	$E_{\text{this work}}$	E^a	$E_{\text{this work}}$	E^a	$E_{\text{this work}}$
0	1.23813	1.3388	-0.22772	-0.1958	-0.26392	-0.2411	-0.27835	-0.2568
1	2.138205	2.1925	-0.14995	-0.1201				
1.25	2.45198	2.5499			-0.23234	-0.2080		
1.5	2.64052	2.7556						
2			0.21543	0.2222				
2.2361			0.35828	0.3656				
2.5					-0.09891	-0.0713	-0.24613	-0.2278
3			0.62854	0.6638				
3.75					0.34014	0.3516		
4.5826					0.60637	0.6489		
5					0.64024	0.7114	-0.12787	-0.1072
7.5							0.33347	0.3501
9.798							0.67731	0.7593
10							0.68006	0.7648

All quantities are given in atomic units.

^a Ref. [37].

tron atomic and diatomic systems confined by prolate spheroidal boxes. The details of this calculation will be reported elsewhere [42]. For comparison purposes, here we report only the exact results for the ground state energy of the electron confined within a prolate spheroidal cavity with interfocal distance $D = 2 \text{ a.u.}$ for different eccentricities $1/\xi_0$.

Table VIII shows the ξ_0 -dependence of the variational energies obtained in this work for the $1s\sigma$ state of the confined electron and using the two alternative ansatz wavefunctions ψ'_e and ψ''_e given by Eqs. (12a) and (12b), respectively. The exact energies and corresponding ξ_0 values are also displayed as well as the accurate B-spline calculations reported by Kang et al. [37] for different interfocal distances. As in the previous cases, the associated variational parameters for ψ'_e and ψ''_e are also presented for numerical reference. Inspection of the results presented in this table indicates an overall quantitative agreement (within 1–5% difference) between the values obtained with the single-parameter variational wavefunction ψ'_e and both the exact and B-spline calculations. Interestingly, the energy values provided by the ansatz wavefunction ψ''_e become quite accurate (less than 1% difference) with respect to the exact values. However, for the highly eccentric spheroids ($\xi_0 < 2$) this trial wavefunction fails to provide reliable energy values. Hence, the

simplicity and adequacy of the ansatz wavefunction ψ'_e makes it the best choice for reasonable accurate energy estimates for the confined electron in its ground state for this geometry.

4. Conclusions

Evidence has been given on the usefulness of the variational method to explore the nonseparable Schroedinger problem of the energy evolution of one-electron atoms and molecular ions confined by a hard prolate spheroidal cavity when the nuclear positions do not coincide with the cavity foci (off-focus). In this context, it has been shown that the simple LCAO-type ansatz wavefunction first proposed by Dickinson for the free H_2^+ molecular ion constitutes an adequate representation for the variational treatment of spheroidally confined systems such as: H, H_2^+ , HeH^{++} when properly adapted for each case. The same ansatz has proven to be useful for the study of the ground state energy of a confined electron within spheroidal boxes of different size and shape.

Using the particular case of H_2^+ under strong confinement conditions as an example, it was shown that while the variational wavefunction does not satisfy the nuclear cusp requirement, its

TABLE VIII

Ground state energy evolution as a function of ξ_0 for an electron confined within a spheroidal cavity of interfocal distance $D = 2$ a.u.. The energy values $E(\psi'_e)$ and $E(\psi''_e)$ are calculated using the two alternative ansatz wavefunctions given by Eqs. (12a) and (12b), respectively.

ξ_0	E_{exact}^a	$E(\psi'_e)$	$D = 2$ a.u.					
			a	$E(\psi''_e)$	a_1	b	c_e	
9.96820	0.05	0.0506	0.00310	0.0506	0.00368	0.00021	-0.843881	
7.07241	0.1	0.1010	0.00809	0.1010	0.00928	0.00045	-0.729533	
5.79411	0.15	0.1515	0.01406	0.1515	0.01569	0.00078	-0.886703	
4.51846	0.25	0.2524	0.02794	0.2519	0.00012	0.00488	-0.987007	
3.24917	0.5	0.5052	0.06959	0.5032	0.00062	0.01335	-0.970034	
2.98599	0.6	0.6067	0.08807	0.6037	0.00119	0.01988	-0.998667	
2.69761	0.75	0.7594	0.11708	0.7546	0.00167	0.02440	-0.976510	
2.37521	1.0	1.0150	0.16778	1.0063	0.00491	0.04939	-0.984808	
2.15956	1.25	1.2719	0.22010	1.2582	0.00929	0.07707	-0.951972	
2.00360	1.5	1.5300	0.27299	1.5104	0.02104	0.14661	-0.967450	
ξ_0	D (a.u.)	E^b	$E(\psi'_e)$	a	$E(\psi''_e)$	a_1	b	c_e
1.34164	4.47214	0.99942	1.0377	0.34569	1.0155	3×10^{-6}	0.42681	2.537460
1.09109	9.16515	0.84694	0.8978	0.42639	0.9434	4.6×10^{-7}	0.33745	3.854410
1.02062	9.79796	0.79754	0.8065	0.34569	0.8603	0.00314	0.01870	-0.502507

Corresponding exact calculations from Ref. [42] and B-spline calculations for different interfocal distances and eccentricities of Ref. [37] are also shown for comparison. All quantities are given in atomic units.

^a Ref. [42].

^b Ref. [37].

overall quantitative features correspond closely to those of the exact wavefunction thus rendering accurate energy values. Although this example suggests that compliance with the nuclear cusp condition is not a necessary requirement for the variational wavefunction to provide accurate energy values, further analysis is necessary to assess a definite conclusion. This is particularly important, because the Dickinson-type wavefunction is found to give only moderate quantitative agreement for the energy when compared with more accurate calculations for H under extreme confinement conditions for all nuclear positions. Hence, a more thorough analysis is necessary on the adequacy of the ansatz wavefunction proposed here for strong confinement conditions.

In general we deem that, for all the cases studied in this work, the Dickinson ansatz yields reasonable energy values when compared with corresponding available exact and accurate approximate calculations. In this connection it is worth mentioning that for the case of confined H_2^+ and HeH^{++} with off-focus nuclear positions—to the authors knowledge—the results of this work are not precedented. We hope the results of this work will serve as useful

reference for corresponding more accurate calculations.

Finally, we may conclude that the generation of compact, accurate, representations of wavefunctions for free quantum systems constitutes a cornerstone for the generation of successful variational ansatz wavefunctions for the same system under confinement. Quoting Frank Harris on his work on highly compact wavefunctions for He-like systems [43]: “Wave functions which are compact, but still quite accurate, are extremely valuable as tools for gaining understanding of quantum systems.” Future work will involve the Harris representation for the variational study of confined two-electron atomic and diatomic molecular systems.

References

1. Ashoori, N. Nature 1996, 379, 413.
2. Hawrylak, P. Phys Rev B 1999, 60, 5597.
3. Bruno, M.; Palumbo, M.; Marini, A.; Del Sole R.; Ossicini, S. Phys Rev Lett 2007, 98, 036807.
4. Degoli, E.; Ossicini, S. Surf Sci 2000, 470, 32.
5. Cioslowski, J. J Am Chem Soc 1991, 113, 4139.

6. Shameema, O.; Ramachandran, C. N.; Sathyamurthy, N. *J Phys Chem A* 2006, 110, 2.
7. Dolmatov, V. K.; Baltenkov, A. S.; Connerade, J. P.; Manson, S. T. *Radiat Phys Chem* 2004, 70, 417.
8. Madjet, M. E.; Chakraborty, H. S.; Manson, S. T. *Phys Rev Lett* 2007, 99, 243003.
9. Yurenev, P. V.; Scherbinin, A. V.; Pupyshev, V. I. *Int J Quantum Chem* 2006, 106, 2201.
10. Kaczmarek, A.; Zalesny, R.; Bartkowiak, W. *Chem Phys Lett* 2007, 449, 314.
11. Jaskolski, W. *Phys Rep* 1996, 1, 271.
12. Hemley, R. J. *Annu Rev Phys Chem* 2000, 51, 763.
13. Bader, R. F. W.; Austen, M. A. *J Chem Phys* 1997, 107, 4271.
14. (a) Varshni, Y. P. *J Phys B* 1997, 30, L589; (b) Varshni, Y. P. *J Phys B* 1998, 31, 2849.
15. Connerade, J. P.; Dolmatov, V. K.; Lakshmi, P. A. *J Phys B* 2000, 33, 251.
16. Cruz, S. A.; Díaz-García, C. *Int J Quantum Chem* 2008, 108, 1572.
17. Ceperley, D. M.; Adler, B. *Science* 1986, 231, 555.
18. Lenosky, T. J.; Kress, I. D.; Collins, L. A.; Kwon, I. *Phys Rev B* 1997, 55, 11907.
19. Sako, T.; Diercksen, G.H.F. *J Phys C* 2008, 20, 155202.
20. Ramachandran, C. N.; Roy, D.; Sathyamurthy, N. *Chem Phys Lett* 2008, 461, 87.
21. Soullard, J.; Santamaría, R.; Jellinek, J. *J Chem Phys* 2008, 128, 064316.
22. Garza, J.; Vargas, R.; Aquino, N.; Sen, K. D. *J Chem Sci* 2005, 117, 379.
23. Sabin, J. R.; Brändas, E., Editors. *Advances in Quantum Chemistry (Theory of Confined Quantum Systems)*, Elsevier, Inc.: Oxford, UK, 2009, Vols. 57 & 58.
24. Kang, S.; Liu, Y.-M.; Shi, T.-Y. *Eur Phys J B* 2008, 63, 37.
25. Chabrier, G.; Saumon, D.; Potekhin, A. Y. *J Phys A* 2006, 39, 4411.
26. Dickinson, B. N. *J Chem Phys* 1933, 1, 317.
27. Weinhold, F. *J Chem Phys* 1971, 54, 530.
28. Cottrell, T. L. *Trans Faraday Soc* 1951, 47, 337.
29. Singh, K. K. *Physica* 1964 30, 211.
30. (a) LeSar, R.; Hershbach, D. R. *J Phys Chem* 1981, 85, 2798; (b) LeSar, R.; Hershbach, D. R. *J Phys Chem* 1983, 87, 5202.
31. Gorecki, J.; Byers-Brown, W. *J Chem Phys* 1988, 89, 2138.
32. Marin, J. L.; Muñoz, G. *J Mol Struct (Theochem)* 1993, 287, 281.
33. Ley-Koo, E.; Cruz, S. A. *J Chem Phys* 1981, 74, 4603.
34. Mateos-Cortés, S.; Ley-Koo, E.; Cruz, S. A. *Int J Quantum Chem* 2002, 86, 376.
35. Cruz, S. A.; Ley-Koo, E.; Marin, J. L.; Taylor-Armitage, A. *Int J Quantum Chem* 1995, 54, 3.
36. Patil, S. H. *J Phys B* 2001, 34, 1049.
37. Kang, S.; Liu, Q.; Meng, H. -Y.; Shi, T.-Y. *Phys Lett A* 2007, 360, 608.
38. Kato, T. *Commun Pure Appl Math* 1957, 10, 151.
39. Kolos, W.; Roothaan, C. C. J. *Rev Mod Phys* 1960, 32, 205.
40. Kultzenigg, W.; Schwarz, W. H. E. *Phys Rev A* 1982, 26, 2361.
41. Marin, J. L.; Cruz, S. A. *J Phys B* 1991, 24, 2899.
42. Colín-Rodríguez, R.; Cruz, S.A. (in preparation).
43. Harris, F. E.; Smith, V. H. *J Phys Chem A* 2005, 109, 11413.

The hydrogen molecule inside prolate spheroidal boxes: full nuclear position optimization

Ricardo Colín-Rodríguez and Salvador A Cruz

Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Apartado Postal 55-534, 09340 México, DF, México

E-mail: cruz@xanum.uam.mx

Received 9 August 2010, in final form 30 September 2010

Published 22 November 2010

Online at stacks.iop.org/JPhysB/43/235102

Abstract

The ground-state energy of the H_2 molecule confined by a hard prolate spheroidal box is studied variationally by uncoupling the nuclear positions from the foci. The (uncorrelated) two-electron ansatz wavefunction is constructed as a product of one-electron terms associated with the H_2^+ ion with arbitrary nuclear positions and under the same confinement conditions. It is shown that by making the cavity size and shape independent of the nuclear positions, optimum equilibrium bond lengths and energies are obtained as compared with corresponding *on-focus* calculations. This procedure allows for a controlled treatment of molecular properties by selecting an arbitrary size and shape of the confining spheroidal box. As an example, pilot calculations are presented for the energy evolution and vibrational properties of the H_2 molecule confined in boxes of varying size but keeping the same aspect ratio.

1. Introduction

The study of confined molecular systems has been the subject of special attention in recent years due to the unusual physical and chemical properties observed in such systems when submitted to narrow spatial limitation. Indeed, when squeezed into a tiny space, molecules present different electronic and structural behaviour in contrast to their free condition; hence, knowledge of the way these changes take place as a function of cavity size, shape and composition is of paramount importance. The topic is of timely interest since the advent of modern techniques for the synthesis of nanostructured materials such as carbon nanotubes, buckyballs and zeolitic nanochannels which serve as ideal containers for molecular insertion and storage with promising applications [1–4]. In this connection, successful experimental efforts have been advanced towards the insertion of atomic and molecular species into fullerene cages and derivatives [5–7] as well as the development of refined measurement techniques to investigate the dynamical properties of the trapped molecules [8]. Also, within this class of systems, high-pressure materials such as cage-like clathrate hydrate structures for molecular hydrogen storage have also been intensely investigated at an increasing rate [1, 3, 9, 10].

From the theoretical point of view, powerful and sophisticated methodologies (Hartree–Fock, quantum chemical density functional theory, quantum molecular dynamics, to mention a few) have been employed to explore the physical and chemical properties of H_2 and other small diatomics within endohedral cages [2, 11–15], carbon nanotubes [15–20] and clathrate hydrates [9, 10].

The increasing pace at which research is being carried out in the aforementioned systems demands also complementary exploratory models aimed at understanding the basic mechanisms leading to changes in the molecular electronic and structural properties of a confined molecule. In this context, the hydrogen molecule H_2 and its ion H_2^+ are still hallmark candidates and relevant information on changes in their molecular properties may be achieved through use of simple—yet appropriate—confinement models such as the molecule-in-a-box one.

Box models of confinement with hard and soft boundaries have been widely used in the past, particularly to survey the effect of spatial limitation on the electronic properties of caged atoms and to mimic high pressure conditions [21–25]. Such models have also been applied—to a lesser extent—in the case of simple molecules such as the H_2^+ molecular ion [26–34], the

H₂ molecule [28, 29, 35, 36] and some small polyatomics as H₂O, CH₄, NH₃ and LiF [37, 38].

The two-centre problem posed by the confined simple diatomics H₂⁺ and H₂ was originally tackled within the Born–Oppenheimer approximation by considering a confinement box with a prolate spheroidal symmetry where both nuclei are clamped at the focal positions [26–33]. For H₂⁺ within hard and soft prolate spheroidal boxes, exact solutions to Schrödinger’s equation have been reported for its ground and several excited states [32, 33] as well as accurate variational [28, 29] and hypervirial boundary perturbation calculations [30] for the ground-state evolution as a function of cage size and shape. So far, to the best of our knowledge, the ground-state energy of a caged H₂ molecule within prolate spheroidal boxes has only been reported for nuclei clamped at the focal positions by LeSar and Herschbach [28, 29], who used a five-term James–Coolidge correlated variational function, and by Pang [35] from accurate quantum Monte Carlo. Interestingly enough, no further attempts exist to model the H₂ molecule under similar confinement conditions but where the nuclei are set free to relax their positions at arbitrary points along the interfocal axis. This problem has been recently tackled by the present authors for the case of the H₂⁺ and HeH⁺⁺ molecular ions [34]. In that work, it was found that this additional degree of freedom allows uncoupling of the nuclear positions from the spheroidal cavity size and shape, thus, making it possible to perform a more systematic investigation of equilibrium internuclear separations and total ground-state energy for a confining box of fixed size and shape. A natural extension of this strategy for the case of the H₂ molecule is therefore desirable and this is the aim of this paper.

Here, we study the ground-state energy evolution of the H₂ molecule confined by a hard prolate spheroidal box when its nuclear positions are not clamped at the foci (*off-focus* calculation). This feature allows us to obtain the equilibrium internuclear distance and total energy for the molecule within a prolate spheroidal cavity of fixed size and shape. Hence, a more appropriate treatment of the energy evolution and vibrational properties may be assessed as the cavity size changes for the same shape and vice versa. This is deemed to be a major advantage of the method proposed here over previous treatments.

The strategy of this work is as follows. A variational—uncorrelated—molecular wavefunction is constructed as the product of the corresponding H₂⁺ one-electron wavefunctions for the same confinement conditions as described in [34]. For a given cavity size, shape and nuclear positions, total energy optimization is carried out following the usual procedure. As a first check of the adequacy of this approach, calculations for the ground-state energy of the free molecule are compared with available SCF results reported by Kolos and Roothaan [39, 40] showing excellent quantitative agreement for a wide range of internuclear distances. As a second check, for the confined case, comparison is done with the only two corresponding available calculations by LeSar and Herschbach [28, 29] and Pang [35] for nuclear positions clamped at the foci (*on-focus* calculation). Very good agreement is observed for the equilibrium ground-state energy and internuclear distances,

considering the uncorrelated character of the wavefunction used in this work in contrast to the calculations by the latter authors. Once the adequacy of the procedure proposed here is verified, results are then shown for the case of off-focus nuclear relaxation—for a fixed confining geometry—leading to new equilibrium internuclear distances and energies as compared to the corresponding on-focus calculation. Finally, in order to further illustrate the benefit of the approach here proposed, some vibrational properties of the confined H₂ molecule are obtained using both the on-focus and off-focus schemes obtaining relative differences which point to the importance of the latter scheme to properly account for these properties for the confined molecule.

The paper is organized as follows. Section 2 deals with the relevant aspects of the model and associated theory. In section 3 the main results of this work and their analysis and discussion are presented. The conclusions of this work are then presented in section 4. Atomic units are used throughout unless otherwise stated.

2. Theory

Let us consider the H₂ molecule confined within a geometric boundary (S) characterized by a barrier potential of height V_c. The corresponding Hamiltonian in atomic units reads as

$$H = -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} + V_c, \quad (1)$$

where $r_{ia(b)}$ denotes the distance from electron ‘i’ (i = 1, 2) to nucleus ‘a’ (‘b’), r_{12} is the interelectronic distance and R is the internuclear separation. In this work, the confining barrier is assumed to be infinitely high, i.e.

$$V_c = \begin{cases} \infty & r_{ia(b)} \in S \\ 0 & r_{ia(b)} \notin S. \end{cases} \quad (2)$$

We note now that equation (1) may be cast as

$$\hat{H} = \hat{h}_2^+(1) + \hat{h}_2^+(2) + r_{12}^{-1} + R^{-1}, \quad (3)$$

where

$$\hat{h}_2^+(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{1}{r_{ia}} - \frac{1}{r_{ib}} + V_c \quad (4)$$

is the one-electron Hamiltonian of the H₂⁺ ion for electron ‘i’ under the same confinement conditions. As we shall see further below, this relationship will allow us to treat the confined H₂ molecule in terms of the corresponding problem for the H₂⁺ ion, which has already been reported in [34]. We note here that the procedure depicted above is of a general character, independent of the shape of the confining boundary. We now turn our attention to the particular case of a prolate spheroidal confining box.

Prolate spheroidal coordinates have been customarily used as the natural coordinate system used to study the two-centre problem posed by the Hamiltonian given by equation (1) in the case of H₂ and equation (4) for H₂⁺. It is well known that such a coordinate system consists of families of mutually orthogonal confocal ellipsoids (ξ) and

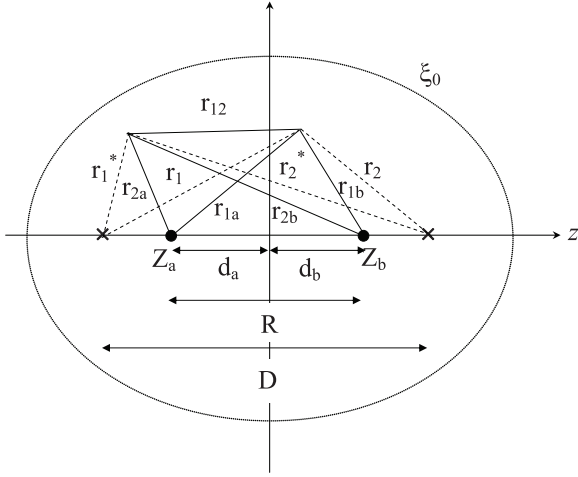


Figure 1. Geometric characteristics of the H_2 molecule confined within the prolate spheroidal cavity defined by $\xi = \xi_0$. The nuclear charges $Z_a = Z_b = 1$ are located at distances d_a and d_b from the origin, respectively. R is the internuclear distance and D is the interfocal separation. $r_{1a(b)}$ and $r_{2a(b)}$ are the distances from electrons 1 and 2 to nuclei a (b), respectively, and $r_{1(2)}, r_{1(2)}^*$ their corresponding distances to the foci. r_{12} is the electron–electron distance.

hyperboloids (η) of revolution. Moreover, in this coordinate system Schrödinger’s equation is exactly solvable for the free and confined H_2^+ ion provided that the nuclear positions coincide with the foci [32, 33, 41]. Given an interfocal distance D , the prolate spheroidal coordinates are defined as

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{D}, \quad (5a)$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{D}, \quad (5b)$$

$$\varphi = \varphi, \quad (5c)$$

where r_1 and r_2 denote the distance of any point in space to each of the foci, respectively.

Figure 1 shows the geometric characteristics of an H_2 molecule confined within a prolate spheroid defined by $\xi = \xi_0$ with interfocal distance D and major axis $C = D\xi_0$. Following the same notation as in [34], the nuclei are located distances d_a and d_b to the left and right of the origin such that the internuclear distance becomes $R = d_a + d_b$ and (r_1, r_2) and (r_1^*, r_2^*) denote the distance from each electron to the foci, respectively. Thus, considering azimuthal symmetry, the one-electron Hamiltonian given by equation (4) becomes explicitly

$$\hat{h}_2^+(i) = -\frac{2}{D^2(\xi_i^2 - \eta_i^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi_i} (\xi_i^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi_i} + \frac{\partial}{\partial \eta_i} (1 - \eta_i^2) \frac{\partial}{\partial \eta_i} \right] - \frac{1}{r_{ia}} - \frac{1}{r_{ib}} + V_c(\xi_i = \xi_0), \quad (6)$$

with $i = 1, 2$ and where r_{ia} and r_{ib} are now represented in terms of the new coordinates as

$$r_{ia(b)} = \sqrt{D^2(\xi_i^2 + \eta_i^2 - 1)/4 + d_{a(b)}^2} + (-)d_{a(b)}D\xi_i\eta_i, \quad (7)$$

where the minus sign in parenthesis is assigned to label ‘b’.

By virtue of equations (3) and (4), the ansatz wavefunction for the H_2 molecule is proposed as the product of *confined* one-electron H_2^+ -type orbitals:

$$\Psi(1, 2) = f_{H_2^+}(1)f_{H_2^+}(2), \quad (8)$$

with $f_{H_2^+}(i)$ the one-electron H_2^+ $1s\sigma_g$ trial wavefunction for the confined H_2^+ ion [34]:

$$f_{H_2^+}(i) \approx \{\psi_a(i) + \psi_b(i)\} f(i, \xi_0); \quad i = (1, 2), \quad (9)$$

where following Dickinson and Weinhold [42, 43],

$$\psi_{a(b)}(i) = 1s_{a(b)}(i) + c \ 2p_{a(b)}(i) \quad (10)$$

is a linear combination of normalized $1s$ and $2p$ -like hydrogenic orbitals (LCAO) centred at the nuclear positions a (b) (d_a and d_b in figure 1) explicitly given as

$$1s_{a(b)}(i) = (\alpha^3/\pi)^{1/2} e^{-\alpha r_{ia(b)}}, \quad (11)$$

$$2p_{a(b)}(i) = (\beta^5/\pi)^{1/2} r_{ia(b)} \cos \vartheta_{ia(b)} e^{-\beta r_{ia(b)}}. \quad (12)$$

$r_{ia(b)}$ in equations (11) and (12) has the same meaning as before, while $\vartheta_{ia(b)}$ denotes the polar angle between $r_{ia(b)}$ and R measured from each nuclear position and α , β and c are variational parameters. The factor $f(i, \xi_0)$ in equation (9) is a cut off function so the Dirichlet condition $\Psi(1, 2) = 0$ is satisfied at the boundary ($\xi = \xi_0$).

We note at this stage that equation (9)—constructed through equations (10)–(12)—has the simplest LCAO structure for the H_2^+ ground-state variational wavefunction as proposed by Dickinson, whereby inclusion of the $2p$ -like atomic orbitals allows for polarization and electronic charge redistribution as the internuclear distance changes. In this scheme, the variational parameters α and β may be physically regarded as screening terms for the core ($1s$) and polarization ($2p$) orbitals [42, 43], respectively, while c is a weighting factor to account for the buildup of charge in the bonding region due to $2p$ -orbital deformation. Incidentally, this last interpretation for c was first made by Rosen [44] in his valence bond treatment of the ground state for the H_2 molecule—which was the original precursor of Dickinson’s treatment for the H_2^+ molecular ion. In Rosen’s variational treatment, the H_2 wavefunction was represented in terms of products of hydrogen-like terms of the type given by equation (10) (with the same physical interpretation for the parameter c) as

$$\Psi_R(1, 2) \approx \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1), \quad (13)$$

which does not contain any ionic terms hence being purely covalent [45]. Note, however, that in constructing our ansatz wavefunction for the H_2 molecule as the product indicated by equation (8) (with the definitions (9) and (10)), the following structure is readily apparent:

$$\Psi(1, 2) \approx \Psi_R(1, 2) + \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2), \quad (14)$$

where $\Psi_R(1, 2)$ is Rosen’s covalent term given by equation (13) and the last two terms correspond to a ionic configuration. Although similar ionic terms have been introduced in the past considering $1s$ -type atomic orbitals [45, 46], we observe here that the ionic terms arising from our wavefunction in equation (14) involve the mixing of one-centre $1s$ and $2p$ atomic orbitals through the parameter c

(see equation (10)). This fact means this parameter can be reinterpreted as a mixing between a weight factor for the wavefunction deformation along the internuclear axis and a measure of the consequent contribution to the ionic character of the wavefunction due to polarization. Some discussion on the plausibility of this interpretation will be given further below in section 3.

Following our treatment, it may be easily shown that equation (9) becomes in prolate spheroidal coordinates

$$f_{\text{H}_2^+}(i) \approx \{(\alpha^3/\pi)^{1/2}(e^{-\alpha r_{ia}} + e^{-\alpha r_{ib}}) + c(\beta^5/\pi)^{1/2} \times [(d_a + D\xi_i\eta_i/2)e^{-\beta r_{ia}} + (d_b - D\xi_i\eta_i/2)e^{-\beta r_{ib}}]\} \times (1 - \xi_i/\xi_0), \quad (15)$$

with $r_{ia(b)}$ given by equation (7), the last factor being selected as the cut off term such that the total wavefunction vanishes at the boundary when $\xi_i = \xi_0$.

Using the properly normalized wavefunction given by equation (8) within the confinement volume, the total energy associated with the molecular Hamiltonian (equation (3)) becomes

$$E = 2E_{\text{H}_2^+} + \langle \Psi(1, 2) | r_{12}^{-1} | \Psi(1, 2) \rangle + R^{-1}, \quad (16)$$

where the first term on the right-hand side corresponds to twice the energy expression of the confined H_2^+ ion and the second term is the electron–electron repulsion term which is calculated using the usual multipolar expansion in prolate spheroidal coordinates ($m = 0$) [47]:

$$r_{12}^{-1} = \frac{2}{D} \sum_l (2l+1) P_l(\xi_<) Q_l(\xi_>) P_l(\eta_1) P_l(\eta_2), \quad (17)$$

with $P_l(\xi)$ and $Q_l(\xi)$ the Legendre functions of the first and second kind, respectively.

Once a confining cavity is defined by its interfocal distance D and eccentricity $1/\xi_0$, the total energy is optimized in terms of the variational parameters for specific values of the nuclear positions d_a and d_b , namely

$$\frac{\partial E(\alpha, \beta, c)}{\partial(\alpha, \beta, c)} = 0. \quad (18)$$

3. Results and discussion

3.1. The free molecule

For the free molecule, we clamp the nuclear positions at the nuclei; hence, $D = R$ and $d_a = d_b = R/2$. A first important check to validate the procedure proposed here is to compare its predicted energy values for the free molecule with available independent calculations, preferably at the same level of approximation since we have not considered any correlation terms in our wavefunction. To this end, we have chosen the nine-term expansion SCF energy values reported by Kolos and Roothaan (KR) [40] for the ground state of the H_2 molecule where no correlation energy is accounted for. Also, in order to gain some idea on correlation effects—not present in our energy values—we considered it important to compare our results with accurate calculations by KR and Kolos and Wolniewicz (KW) [48] who used, respectively, a

40- and 72-term correlated James–Coolidge expansion for the ground-state wavefunction.

Table 1 shows the results of this work as compared to the aforementioned reference calculations for a wide set of internuclear distances including finer detail around the total energy minimum. For internuclear distances in the range $0.4 \leq R \leq 3.2$, it was sufficient to compare our estimated values (column 4) with the available SCF (column 2) and accurate ones (column 3) from KR, whereas for $4.0 \leq R \leq 8.0$ the highly accurate KW values (bottom of column 3) were used as reference. Additionally, for the latter range of internuclear distances, corresponding single-configuration Hartree–Fock SCF results reported by Das and Wahl (DW) [49] are also included for comparison (bottom of column 2). For the sake of completeness and numerical reference, we have included in this table (columns 6–8) the values of the variational parameters (α, β, c) for the wavefunction associated with each of our reported energies.

Judging from the results presented in table 1, general overall quantitative agreement is observed with the KR SCF values in all cases with average differences of the order of 0.05% and a slight improvement over the DW SCF values is apparent. Interestingly, interpolation of the KR SCF energy values renders equilibrium internuclear distance and energy ($R_e^{\text{SCF}} = 1.386$ au, $E_e^{\text{SCF}} = -1.13366$ au) which are close to those found in this work ($R_e = 1.388$ au, $E_e = -1.1332$ au). Furthermore, the difference (ΔE) (column 5) between our predicted energy values and those obtained by KR using their 40-term correlated wavefunction corresponds closely to the correlation energies reported by these authors [40] for $0.4 \leq R \leq 3.2$ au. For $4.0 \leq R \leq 8.0$ au, a slightly larger increase in this difference relative to the highly accurate 72-term calculations by KW is observed, keeping a growing trend consistent with the values reported by KR [40].

Further inspection of the results shown in table 1 indicates an energy tendency—as R increases—towards a dissociation limit about 0.2 au too high compared with the correct energy limit associated with two separate hydrogen atoms in their ground state. This result is expected and well known in molecular orbital theory [45] due to the covalent and ionic terms inherently incorporated in the construction of the molecular wavefunction as discussed before (see equation (14)). Hence, for the free molecule, our simple ansatz wavefunction fails to provide the correct energy limit as $R \rightarrow \infty$. However, for the confined H_2 molecule, this aspect should not be of concern as far as the internuclear distances are not too large. On the other hand, the united-atom energy limit ($R \rightarrow 0$) is correctly satisfied as is verified from table 1, where the electronic energy $E = -2.8458$ au for $R = 0.012$ au is obtained. This energy corresponds closely to the variational $\text{He}(1s^2)$ free atom energy $E_{\text{He, var}} = -2.8476$ au, whose ansatz wavefunction is constructed from the product of the one-electron $1s$ -orbitals given by equation (11) with an effective nuclear charge $\alpha_{\text{He}} = 1.6875$ [45].

At this stage, it is worth briefly analyzing some characteristics of the variational parameters (α, β, c) through their numerical trend as given in table 1. Figure 2 provides a pictorial view of the quantitative and qualitative behaviour of

Table 1. Ground-state energy of the free H₂ molecule as a function of internuclear distance obtained in this work as compared with reference SCF and accurate calculations. The corresponding variational parameters for the wavefunctions of this work are also shown for completeness. Note the minus sign in the column headings for the energy values.

R (au)	$-E_{\text{SCF}}$ (au)	$-E_{\text{acc}}$ (au)	$-E^{\text{thiswork}}$ (au)	$-\Delta E^e$ (au)	α	β	c
0.012	–	–	–80.4875	–	1.671 141	4.463 323	0.433 459
0.1	–	–	–7.1813	–	1.655 208	4.385 425	0.054 499
0.2	–	–	–2.2478	–	1.618 451	4.197 623	0.031 445
0.4	0.078 693 ^a	0.116 159 ^c	0.0756	0.0406	1.525 437	3.716 163	0.024 748
0.6	0.729 990 ^a	0.769 577 ^c	0.7278	0.0412	1.434 956	3.220 625	0.027 304
1.0	1.085 138 ^a	1.124 517 ^c	1.0843	0.0402	1.286 319	2.435 291	0.037 611
1.2	1.125 029 ^a	1.164 930 ^c	1.1244	0.0405	1.227 999	2.171 553	0.042 264
1.3	1.132 024 ^a	1.172 323 ^c	1.1315	0.0408	1.201 954	2.050 866	0.044 644
1.35	–	1.173 934 ^c	1.1329	0.0410	1.189 300	1.997 180	0.045 764
1.375	1.133 642 ^a	–	1.133(180)	–	1.183 804	1.978 231	0.046 042
1.4	1.133 630 ^a	1.174 442 ^c	1.133(181)	0.0412(6)	1.177 966	1.954 177	0.046 517
1.425	1.133 379 ^a	–	1.1329	–	1.172 289	1.930 873	0.046 967
1.45	1.132 908 ^a	1.174 022 ^c	1.1325	0.0415	1.166 725	1.907 694	0.047 418
1.5	1.131 375 ^a	1.172 828 ^c	1.1310	0.0418	1.155 840	1.865 973	0.048 212
1.6	1.126 352 ^a	1.168 538 ^c	1.1259	0.0426	1.135 731	1.793 079	0.049 410
2.0	1.091 648 ^a	1.137 999 ^c	1.0911	0.0469	1.068 244	1.544 794	0.053 331
2.4	1.049 331 ^a	1.102 084 ^c	1.0488	0.0533	1.016 415	1.358 196	0.055 541
3.2	0.971 512 ^a	1.044 395 ^c	0.9704	0.0740	0.947 725	1.111 541	0.055 929
4.0	0.909 130 ^b	1.016 388(880) ^d	0.9102	0.1062	0.905 353	0.945 089	0.054 761
6.0	0.819 032 ^b	1.000 835(207) ^d	0.8214	0.1794	0.860 781	0.647 894	0.052 791
8.0	0.779 582 ^b	1.000 055(560) ^d	0.7827	0.2174	0.853 059	0.434 823	0.051 521

^a Nine-term SCF calculation from [40].^b SCF calculation from [49].^{c,d} Accurate calculations using 40- and 72-term James–Coolidge-type expansions from [40] and [48], respectively.^e $\Delta E = E_{\text{acc}} - E^{\text{thiswork}}$. For $R \leq 3.2$, these values correspond closely to the correlation energies reported in [40].

these variational parameters as a function of the internuclear distance. As can be gathered from this figure, the core screening parameter α attains its maximum value ($\alpha = 1.671\,14$, $R = 0.012$) near the united atom limit, with a nominal value close to the He atom effective nuclear charge cited above. Thereafter, it monotonically diminishes as the internuclear distance increases, slowly converging to a saturation value between 0.8 and 0.9 instead of 1.0 which would be expected for a free hydrogen atom. Indeed, the reason for this behaviour rests on the ionic character of our wavefunction discussed beforehand (see equation (14)) which allows dissociation into a bare nucleus and an H[−] anion with effective nuclear charge lower than unity. Note that $\alpha \approx 1$ at $R \approx 2.6$, which may be viewed heuristically as the internuclear distance (indicated by arrow A in figure 2) from where—for larger values of R —the ionic terms in the wavefunction start prevailing and below which the covalent terms have a significant role, e.g. in bond formation down to internuclear distances where again the ionic terms prevail until the united atom limit is attained. This heuristic picture seems to be consistent with the observed behaviour of the parameter c which—according to our interpretation—is intimately related to covalent and ionic contributions due to the spatial extent and deformation of polarization orbitals (β). Our explanation for such behaviour is as follows.

As may be gathered from figure 2, the parameter c keeps an almost constant trend ($c \approx 0.05$) for internuclear distances $2.5 \leq R \leq 8.0$, which is the region of prevailing contribution from the ionic terms (which also include contribution from

the 2p-orbital polarization related to β), according to our heuristic view. Hence, in this region a constant weight (c) for wavefunction deformation along the internuclear axis is observed. However, for $0.4 \leq R \leq 2.5$, a clear decrease in the value of c is observed suggesting a balancing lower weight factor for the increasing wavefunction deformation along the internuclear axis (see the parameter β for the same region) with consequent reduction of the contribution from 2p-orbital polarization to the ionic terms (see equations (10) and (14)) so that bonding takes place in this region. The rapid increase of this parameter for the shorter internuclear distances (indicated by arrow B in figure 2) reveals a competing weight factor to compensate for the dominant 1s-character of the ionic terms in the wavefunction for this region ultimately leading to the He(1s²) united atom configuration. Although the above analysis may still require further evidence, it is not our purpose to pursue this aspect here. Hence, we shall consider this interpretation reasonable enough to continue with our study.

So far, a discussion has been presented on the characteristics of the free H₂ ansatz wavefunction proposed here as well as its ability to provide reasonably accurate ground energy values when compared with independent uncorrelated SCF calculations. Furthermore, a test of the quality of the wavefunction is its compliance with Kato's nuclear cusp condition [50]. The cusp value obtained in this work for the free molecule at the equilibrium internuclear separation ($R_e = 1.388$) is -0.9742 , being 2.6% lower than the SCF value by KR (-0.9999) at $R_e = 1.4$, which is quite reasonable.

Table 2. Ground-state energies and equilibrium bond lengths obtained in this work for the H_2 molecule confined within hard prolate spheroidal boxes with nuclear positions clamped at the foci for selected values of the major axis ($R\xi_0$). The corresponding values obtained by LeSar and Herschbach [28, 29] and Pang [35] are also shown for comparison.

$R\xi_0$ (au)	R_{LH}^a (au)	E_{LH}^a (au)	R_{TP}^b (au)	E_{TP}^b (au)	R^{thiswork} (au)	E^{thiswork} (au)	$-\Delta E^c$ (au)
∞	1.403	-1.1716	1.4010	-1.1746	1.388	-1.1332	0.041(4)
12	1.403	-1.1685	—	—	1.386	-1.1322	—
10	1.395	-1.1638	1.3895	-1.1702	1.372	-1.1292	0.041(0)
8	1.355	-1.1440	1.3503	-1.1533	1.321	-1.1102	0.043(1)
6	1.208	-1.0441	1.1771	-1.0523	1.177	-1.0079	0.044(4)
4	0.893	-0.4749	0.8949	-0.4790	0.885	-0.4321	0.046(9)
3	0.686	0.6474	—	—	0.683	0.6934	—
2	0.455	4.5947	0.4493	4.5944	0.454	4.6433	0.048(9)

^a Variational calculation from [28, 29].

^b Exact diffusion quantum Monte Carlo calculation from [35].

^c $\Delta E = E_{TP} - E^{\text{thiswork}}$. Even though the differences in focal distances between this work and that of [28, 29] correspond to slight changes ($\approx 2\%$) in box eccentricities, these values give an idea of the magnitude of the correlation energy for each box size and shape.

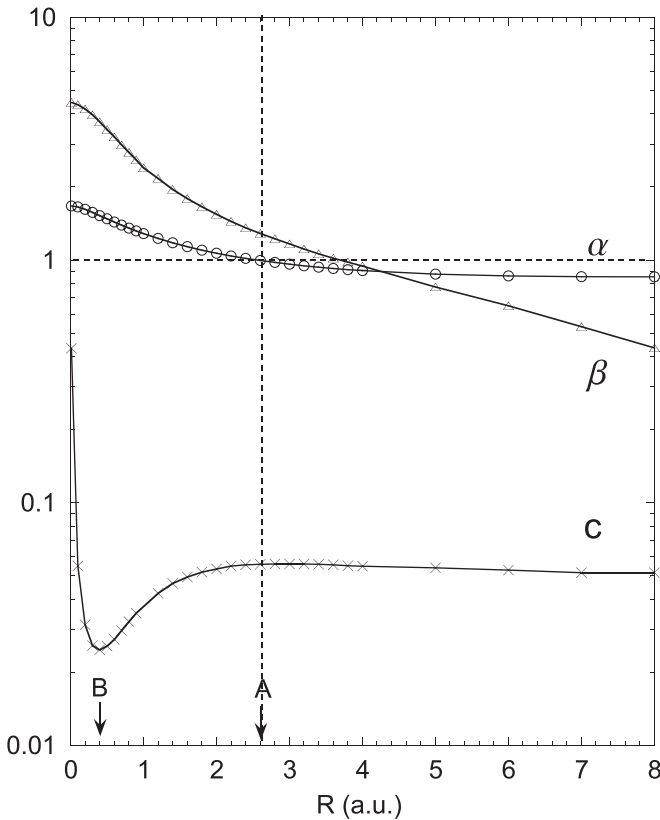


Figure 2. Internuclear distance dependence of the variational parameters α , β and c incorporated in the ansatz wavefunction (equation (8)) for the free H_2 molecule in its ground state. The arrows labelled A and B correspond to onset points for dominant ionic character of the ansatz wavefunction proposed in this work for large and small internuclear distances, respectively (see the text). Note the logarithmic scale on the vertical axis.

We end this section by mentioning that the analysis carried out up to this point for the uncorrelated ground-state energy of the free H_2 molecule seems to be rewarding considering the simplicity of the present approach. It is deemed that the method proposed here is adequate for further exploration of the confined molecule properties.

3.2. The confined molecule

Before considering the general case of the H_2 molecule inside a hard prolate spheroidal box with arbitrary nuclear positions along the major axis, we have first calculated the corresponding H_2 ground-state energy when the nuclei are clamped at the foci ($d_a = d_b = D/2$) following LeSar and Herschbach [28, 29] and Pang [35]. Within this scheme, once a major axis ($D\xi_0, D = R = d_a + d_b$) is fixed, variation of the internuclear distance ($R = D$) necessarily implies a change in eccentricity ($1/\xi_0$), which corresponds to a different cage geometry.

Table 2 shows the optimized values obtained in this work for the equilibrium ground-state energies and bond lengths for various values of the major axis as compared with corresponding accurate variational calculations by LeSar and Herschbach [28, 29] and exact QMC calculations by Pang [35]. General good quantitative agreement is observed between our calculation and those from the latter authors, considering the non-correlated character of the ansatz wavefunction used here. Indeed, if we take the diffusion quantum Monte Carlo (QMC) calculations by Pang as the exact reference, the energies obtained in this work differ from the latter within 0.04 au (see the last column in this table) for the whole range of major axis values, which corresponds to the expected order of magnitude of the correlation energy [28]. Note that, in general, the equilibrium internuclear distances obtained in this work are slightly lower than those found by the latter authors. This may be due to the lack of correlation terms in our calculation as already noticed for the SCF calculations and ours for the free molecule.

We now ask what would be optimum internuclear distances and energies for each of the above *on-focus* optimized geometries—characterized by the major axis $D\xi_0$ and focal distance $D = R$ in table 2—once the nuclear positions are allowed to relax out of the focal positions along the major axis. Accordingly, using the general method proposed here, the total ground-state energy was optimized for different internuclear distances until the new equilibrium distance and energy were found. Table 3 displays the results of this calculation, where $D\xi_0$ and D denote now the fixed major axis and focal distance, respectively, used in each case.

Table 3. Equilibrium bond lengths (R_e) and energies (E_e) found in this work for a major axis $D\xi_0$ after allowing for nuclear relaxation in the corresponding on-focus calculations. D is the original equilibrium on-focus bond length (see the text).

$D\xi_0$ (au)	D (au)	R_e (au)	E_e (au)
12	1.386	1.391	-1.1322
10	1.372	1.376	-1.1292
8	1.321	1.323	-1.1102
6	1.177	1.187	-1.0081
4	0.885	0.913	-0.4333
3	0.683	0.726	0.6878
2	0.454	0.508	4.6142

Table 4. Ground-state equilibrium bond lengths and energies for the confined H_2 molecule enclosed by a prolate spheroidal cavity with fixed eccentricity ($1/\xi_0 = 0.5$) and varying major axis ($D\xi_0$). The corresponding variational parameters are shown for completeness.

$D\xi_0$ (au)	R_e (au)	E_e (au)	α	β	c
12	1.381	-1.1268	1.267 374	0.246 805	4.508 116
6	1.153	-0.9392	1.624 598	0.242 904	37.151 507
4	0.880	-0.1938	2.060 296	0.298 648	83.890 642
3	0.704	1.2141	0.771 321	1.518 493	0.252 780
2	0.490	5.9899	0.779 681	1.517 198	0.575 386

Comparison with the corresponding results of table 2 indicates that, given a fixed confining spheroid, the nuclear positions for optimum energy do not necessarily coincide with the foci. In general, the equilibrium internuclear distances increase relative to the on-focus case with corresponding lowering in the energy. This is particularly noticeable for stronger confinement conditions.

Clearly, the additional degree of freedom brought by making the confining box size and shape independent of the nuclear positions constitutes an important improvement to the model. This characteristic allows us to keep control of the shape and size of the confining box while varying the nuclear positions. As a further example, we now analyse the ground-state energy behaviour of the H_2 molecule confined by a prolate spheroidal box of fixed shape and varying size.

We have chosen a set of confining prolate spheroidal boxes with fixed eccentricity $e = 1/\xi_0 = 0.5$ and varying sizes defined by their major axis $D\xi_0 = 2, 3, 4, 6$ and 12 au. In this manner, all boxes keep the same aspect ratio as the volume changes. Table 4 displays the corresponding equilibrium internuclear distances and energies found in this work. For numerical reference, we have also listed in this table the values of the respective variational parameters. Figure 3 shows in more detail the evolution of the ground-state energy as the internuclear distance changes for the set of box sizes considered here. Each curve in this figure corresponds to a confining cavity with fixed major axis and focal distance, so that all curves represent confining cavities with the same shape but different sizes. Clearly, this aspect constitutes a major advantage over previous on-focus calculations.

At this stage it is instructive to analyse the effect of size and shape of the confining cavity—as well as the role of the corresponding on-focus/off-focus relaxed nuclear positions—on the vibrational properties of the confined molecule. We

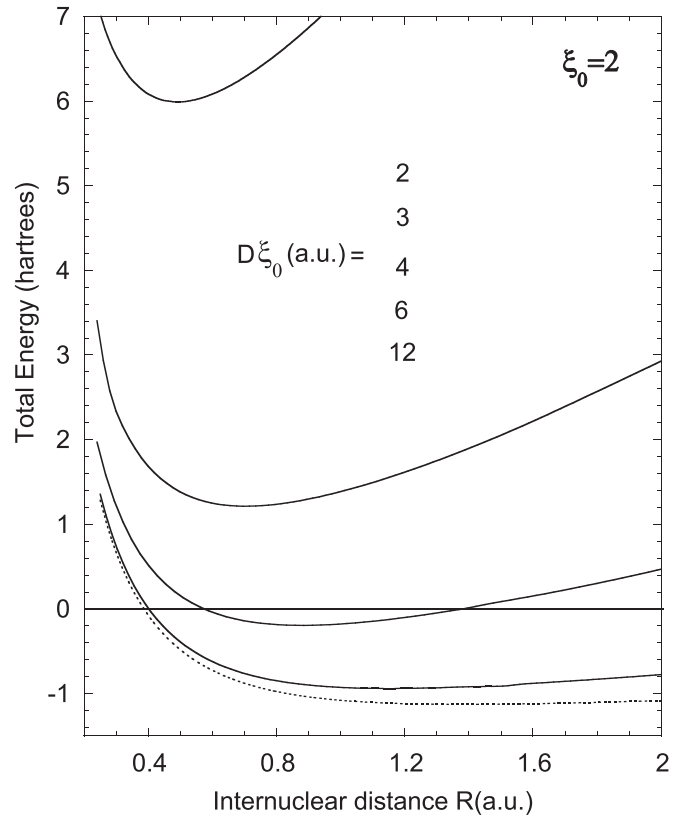


Figure 3. Ground-state energy of the H_2 molecule versus internuclear distance for different confining spheroid sizes defined by their major axis $D\xi_0$ and with common eccentricity ($1/\xi_0 = 0.5$).

have calculated the rotational constant B_e , the vibrational frequency ω_e , the anharmonicity constant $\omega_e x_e$ and Raman frequency ω_R for a selected set of cage sizes for the following situations, which we label for ease of identification as

- calculation I:* using the on-focus equilibrium bond distances ($D = R_e$ in table 2);
- calculation II:* using the off-focus equilibrium bond distances after further relaxation of the on-focus nuclear positions referred to in calculation I (R_e in table 3 with a focal distance D equal to the on-focus bond length);
- calculation III:* using the off-focus equilibrium bond distances for the cages with fixed eccentricity $1/\xi_0 = 0.5$ (R_e in table 4).

The above-mentioned vibrational properties were obtained after constructing the potential energy curve through a fine mesh of 20–25 calculated energy values in a vicinity of $\pm 12\%$ around the equilibrium position for a given cage size and fitting the numerical values to a three-term Dunham expansion [28, 51]. Also, for completeness, the pressure associated with each box size was calculated using the virial expression [30] $P = (\langle T \rangle + E)/3V$, where $\langle T \rangle$ is the expectation value of the kinetic energy operator, E is the total energy and V is the cage volume.

Table 5 shows the results of the aforementioned calculations including that of the free molecule. For comparison purposes, the results reported by LeSar and Herschbach [28] corresponding to our calculation I are also

Table 5. Rotational constant (B_e), vibrational frequency (ω_e), anharmonicity constant ($\omega_e x_e$), Raman frequency (ω_R) and associated pressure (P) obtained in this work for the H_2 molecule confined by hard prolate spheroidal boxes of varying size calculated with on-focus and off-focus relaxed nuclear positions (see the text). Also shown for comparison are the corresponding on-focus calculations reported by LeSar and Herschbach [28]. The equilibrium bond-length for each case is displayed also for completeness.

$D\xi_0$ (au)	R_e (au)	B_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	ω_R (cm^{-1})	P (kbar)
∞	1.403 ^a	60.64	4 415	138	4 139	0
	1.388 ^b	62.09	4 592	121	4 349	0
	1.403 ^a	60.66	4 470	152	4 166	1.6
12	1.386 ^b	62.20	4 616	127	4 363	1.7
	1.391 ^c	61.78	4 683	134	4 416	1.7
	1.381 ^d	62.71	4 607	91	4 425	2.5
	1.208 ^a	81.80	6 684	118	6 448	550
6	1.177 ^b	86.24	6 905	93	6 719	570
	1.187 ^c	84.90	6 969	176	6 617	570
	1.153 ^d	89.96	6 987	168	6 652	1 000
	0.893 ^a	148.07	12 276	108	12 060	7 700
4	0.885 ^b	152.63	12 109	90	11 929	7 800
	0.913 ^c	143.41	11 552	222	11 107	7 800
	0.880 ^d	154.39	11 679	225	11 229	12 000
	0.686 ^a	253.71	19 819	169	19 481	35 000
	0.683 ^b	256.25	19 216	113	18 990	36 000
3	0.726 ^c	226.80	17 343	188	16 967	36 000
	0.704 ^d	245.48	17 308	249	16 810	64 000
	0.455 ^a	576.36	39 040	267	38 506	380 000
	0.454 ^b	579.58	37 969	158	37 652	380 000
2	0.508 ^c	462.49	30 987	157	30 673	380 000
	0.490 ^d	497.39	31 285	224	30 837	570 000

^a From [28] with nuclear positions clamped at the foci ($D = R_e$).

^b In this work with nuclear positions clamped at the foci ($D = R_e$) with R_e taken from table 2.

^c In this work for boxes with fixed focal distance (D in table 3) and off-focus internuclear distance relaxation (R_e in table 3).

^d In this work for boxes with fixed eccentricity ($1/\xi_0 = 0.5$) and off-focus internuclear distance relaxation.

included. We note here that the results shown in this table for calculations I and II correspond to almost spherical cages of diameter $D\xi_0$ (eccentricities varying between 0.1 and 0.2) in contrast to the more eccentric case treated in calculation III for cages with major axis $D\xi_0$. We first note that the vibrational constants obtained here for the free molecule show reasonable quantitative agreement with those by LH considering the approximate nature of our treatment. Also, as a second check point for the reliability of our results, an also reasonable good quantitative agreement is observed between the values reported by LH and our calculation I with more noticeable differences in the anharmonic terms. Interestingly enough, the off-focus nuclear relaxation results for the almost spherical cages (calculation II) and the eccentric ones (calculation III) show very close quantitative correspondence even though pressure is about a factor of 1.6 times higher—on average—for the more eccentric cages of this work as compared to the quasi-spherical case. This observation might point to a predominant role of off-focus nuclear relaxation over shape of the confining cavity. Finally, a lower increase rate of the various vibrational constants when the volume is reduced (increasing pressure) is consistently observed between these last two off-focus calculations (each keeping the same aspect ratio for the confining box) as compared with the on-focus calculations.

We deem that the results obtained so far point to an improvement in the approach to the study of electronic and vibrational properties of the confined H_2 molecule. Although electron correlation effects have not been included in the present pilot calculations, a natural choice to account for them is to incorporate a Jastrow [52] factor term $\Omega(r_{12})$ in equation (8) such that it becomes

$$\Psi(1, 2) = f_{H_2^+}(1) f_{H_2^+}(2) \Omega(r_{12}), \quad (19)$$

with

$$\Omega(r_{12}) = 1 - 0.5r_{12} \exp(-ar_{12}), \quad (20)$$

as suggested by Hirschfelder [53], where r_{12} is the interelectronic distance and a is a variational parameter. Hence, the extra difficulty in this work to incorporate correlation effects concerns the evaluation of integrals containing the r_{12} terms involved in equation (20) within the confinement volume, following the same procedure as for the free molecule, as far as the cut-off term, $f(i, \xi_0)$ ($i = 1, 2$), in equation (9) cancels at the boundary.

Interestingly, equation (20) was successfully used in the study of the free H_2 molecule by Siebbeles and Le Sech [54], who made a CI approach using the exact H_2^+ molecular orbitals as basis functions. According to the latter authors, the single-configuration term corresponds to equation (19)

with the $f_{H_2^+}$ functions being replaced by the exact $1s\sigma_g-H_2^+$ ones, thus giving further support to the choice of the variational wavefunction used in this work.

4. Conclusions

The ground-state energy of the H_2 molecule confined within hard prolate spheroidal boxes has been variationally analysed by uncoupling the nuclear positions from the foci. This has been done by constructing the ansatz variational function for the two-electron problem as a product of one-electron wavefunctions associated with the corresponding H_2^+ ion with off-focus nuclear positions and under the same confinement conditions. The adequacy of this procedure was verified after comparison with available on-focus independent calculations for both the free and confined case. It was shown also here that, when the nuclear positions are allowed to relax out of the foci for a fixed cage size and shape, different equilibrium bond lengths and energies are obtained as compared with the corresponding on-focus calculations.

It is deemed here that by making the cavity size and shape independent of the nuclear positions, better control is gained for systematic studies of molecular conformation and properties as the cavity size is varied for a fixed shape and vice versa. Although it was not the purpose of this paper to make such a systematic analysis, an example was given to appreciate the change in the molecular vibrational and rotational properties of the confined molecule for different cage sizes when the on-focus and off-focus nuclear relaxation schemes are used. It was found that off-focus nuclear relaxation plays a predominant role over shape of the confining cavity to account for these properties. In this context, the results of this work are the first reported for the general case of the H_2 molecule confined within hard prolate spheroidal boxes with off-focus nuclear positions.

We expect the proposed methodology can be of use for further similar confinement studies. For instance, it is well known that hard-wall box models of confinement generally overestimate the predicted values of relevant physical properties as compared with experimental evidence. However, by properly adapting these models to more realistic situations a better qualitative and quantitative agreement with experiment may be achieved. So far, we have managed to uncouple the nuclear positions from the foci for the hard-wall case of spheroidal confinement for H_2 . The next obvious step would be to introduce a padded-wall confinement model. In this connection, a key aspect in the development of this work has been the use of the wavefunction for the similarly confined H_2^+ ion for the construction of the H_2 ansatz. Hence, by following the same idea as in this work, a padded-wall model of confinement for H_2 may be developed using the already proposed variational treatments for the H_2^+ ion confined by spheroidal padded-walls [30, 31] as well as correlation effects through a Jastrow factor in the ansatz wavefunction. Work is in progress in this direction.

References

- [1] Hemley R J 2000 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 763
- [2] Charkin O P, Klimentenko N M and Charkin D O 2009 *Adv. Quantum Chem.* **58** 69
- [3] Struzhkin V V, Militzer B, Mao W L, Mao H_k and Hemley R J 2007 *Chem. Rev.* **107** 4133
- [4] Bhide S Y and Yashonath S 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 11977
- [5] Komatsu K, Murata M and Murata Y 2005 *Science* **307** 238
- [6] Murata M, Murata Y and Komatsu K 2008 *Chem. Commun.* **46** 6083
- [7] Vougioukalakis G C, Roubelakis M M and Orfanopoulos M 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 817
- [8] Horsewill A J *et al* 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 013001
- [9] Ulivi L, Celli M, Giannasi A, Ramirez-Cuesta A J, Bull D J and Zoppi M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 161401
- [10] Xu M, Sebastianelli F and Bačić Z 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 12763
- [11] Cioslowski J 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 4139
- [12] Cioslowski J and Lin Q 1995 *J. Am. Chem. Soc.* **117** 2553
- [13] Hu Y H and Ruckenstein E J 2005 *Am. Chem. Soc.* **127** 11277
- [14] Soullard J, Santamaria R and Cruz S A 2004 *Chem. Phys. Lett.* **391** 187
- [15] Kaczmarek A and Bartkowiak W 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 2885
- [16] Kaczmarek A, Zaleśny R and Bartkowiak W 2007 *Chem. Phys. Lett.* **449** 314
- [17] Lu T, Goldfield E M and Gray S K 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 1742
- [18] Yildirim T and Harris A B 2003 *Phys. Rev. B* **67** 245413
- [19] Lo J M H, Klobukowski M, Bielińska-Waż, Schreiner E W S and Diercksen G H F 2006 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** 2385
- [20] Lo J M H, Klobukowski M and Diercksen G H F 2005 *Adv. Quantum Chem.* **48** 59
- [21] Jaskolski W 1996 *Phys. Rep.* **271** 1
- [22] Dolmatov V K, Baltenkov A S, Connerade J P and Manson S T 2004 *Radiat. Phys. Chem.* **70** 417
- [23] Ludeña E V 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 1770
- [24] Ludeña E V and Gregori M 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 2235
- [25] Cruz S A 2009 *Adv. Quantum Chem.* **57** 255
- [26] Cottrell T L 1951 *Trans. Faraday Soc.* **47** 337
- [27] Singh K K 1964 *Physica* **30** 211
- [28] LeSar R and Herschbach D R 1981 *J. Phys. Chem.* **85** 2798
- [29] LeSar R and Herschbach D R 1983 *J. Phys. Chem.* **87** 5202
- [30] Gorecki J and Byers-Brown W 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 2138
- [31] Marin J L and Muñoz G 1993 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **287** 281
- [32] Ley-Koo E and Cruz S A 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 4603
- [33] Mateos-Cortés S, Ley-Koo E and Cruz S A 2002 *Int. J. Quantum Chem.* **86** 376
- [34] Cruz S A and Colín-Rodríguez R 2009 *Int. J. Quantum Chem.* **109** 3041
- [35] Pang T 1994 *Phys. Rev. A* **49** 1709
- [36] Cruz S A, Soullard J and Gamaly E 1999 *Phys. Rev. A* **60** 2207
- [37] Cruz S A and Soullard J 2004 *Chem. Phys. Lett.* **391** 138
- [38] Pupyshov V I and Bobrikov V V 2004 *Int. J. Quantum Chem.* **100** 528
- [39] Kolos W and Roothaan C C J 1960 *Rev. Mod. Phys.* **32** 205
- [40] Kolos W and Roothaan C C J 1960 *Rev. Mod. Phys.* **32** 219
- [41] Bates D R, Ledsham K and Stewart A L 1953 *Phil. Trans. R. Soc. A* **246** 215
- [42] Dickinson B N 1933 *J. Chem. Phys.* **1** 317
- [43] Weinhold F 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 530
- [44] Rosen N 1931 *Phys. Rev.* **38** 2099
- [45] Levine I N 1974 *Quantum Chemistry* 2nd edn (Boston, MA: Allyn and Bacon)
- [46] Weinbaum S J 1933 *J. Chem. Phys.* **1** 593

- [47] Morse P M and Feshbach H 1953 *Methods of Theoretical Physics* Part II (New York: McGraw-Hill)
- [48] Kolos W and Wolniewicz L 1975 *J. Mol. Spectrosc.* **54** 303
- [49] Das G and Wahl A C 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 87
- [50] Kato T 1957 *Commun. Pure Appl. Math.* **10** 151
- [51] Dunham J L 1932 *Phys. Rev.* **41** 721
- [52] Jastrow R 1955 *Phys. Rev.* **98** 1479
- [53] Hirschfelder J O 1963 *J. Chem. Phys.* **39** 3145
- [54] Siebbeles L D A and Le Sech C 1994 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 4443

FAST TRACK COMMUNICATION

The hydrogen molecule and the H_2^+ molecular ion inside padded prolate spheroidal cavities with arbitrary nuclear positions

R Colín-Rodríguez, C Díaz-García and S A Cruz

Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Apartado Postal 55-534, 09340 México, DF, Mexico

E-mail: cruz@xanum.uam.mx

Received 12 October 2011, in final form 5 November 2011

Published 28 November 2011

Online at stacks.iop.org/JPhysB/44/241001**Abstract**

A generalization of previous theoretical studies of molecular confinement based on the molecule-in-a-box model for the H_2^+ and H_2 systems whereby the confining cavity is assumed to be prolate spheroidal in shape is presented. A finite height for the confining barrier potential is introduced and the independent variation of the nuclear positions from the cavity size and shape is allowed. Within this scheme, the non-separable Schrödinger problem for the confined H_2^+ and H_2 molecules in their ground states is treated variationally. In both cases, an important dependence of the equilibrium bond length and total energy on the confining barrier height is observed for fixed cavity sizes and shapes. It is also shown that—given a barrier height—as the cavity size is reduced, the limit of stability of the confined molecule is attained for a critical size. The results of this work suggest the adequacy of the proposed method for more realistic studies of electronic and vibrational properties of confined one- and two-electron diatomics for proper comparison with experiment.

1. Introduction

The free H_2^+ ion and H_2 molecule are the two simplest molecular systems whose study has rendered important information in the understanding of the electronic and structural properties of larger molecules and constitute the cornerstones of the actual development of molecular physics. More recently, new experimental methodologies for molecular insertion and storage in nanocavities [1–3] as well as the refinement of measurement techniques [4] to search for changes in the dynamical properties of the trapped molecules—as compared to their free counterparts—have been developed. Hence, to understand the basic mechanisms leading to such changes, it is first necessary to study the behaviour of the simplest molecular systems under confinement conditions.

Various theoretical models have been proposed in the past to analyse confinement effects on the aforementioned systems, particularly those based on boxed-in molecules. Indeed—within the Born–Oppenheimer approximation—exact solutions to the Schrödinger problem for the confined H_2^+ system exist for both penetrable and impenetrable boundaries [5, 6] as well as perturbative treatments [7] and corresponding accurate variational calculations for hard-wall confinement [8, 9]. Also, in this context, the H_2 molecule confined by impenetrable walls has been studied through variational [8, 9] and quantum Monte Carlo calculations [10]. However, in all of the aforementioned treatments, a major drawback has been the compliant requirement of coupling between nuclear positions and the foci of the confining spheroid, since different nuclear positions imply different confining spheroid shapes,

hence losing control on the independent variation of these quantities.

A first successful attempt to uncouple the nuclear positions from the foci was recently made by the present authors for H_2^+ confined within impenetrable prolate spheroidal boxes [11] whereby the non-separable Schrödinger problem was addressed variationally and thereafter extended to the corresponding case of H_2 [12]. These two contributions allowed the size and shape of the confining spheroid from the nuclear positions to be treated independently for the first time, hence adding an extra degree of freedom to study molecular relaxation within a cavity of given size and shape. All these studies were performed for impenetrable confining walls and still the treatment of the more realistic situation of penetrable walls was on call.

In this work, the ground state energy of the H_2^+ and H_2 molecular systems confined by padded prolate spheroidal cavities is addressed by considering the independent variation of the nuclear positions from the cavity size and shape for different confining barrier heights. We deem that the results of this study are the first in their class and constitute the generalization of previous theoretical studies of molecular confinement based on the molecule-in-a-box model for the H_2^+ and H_2 molecular systems whereby the confining cavity is assumed to be prolate spheroidal in shape, consistent with their two-centre character.

This study opens the possibility of developing more realistic models to simulate pressure effects on the electronic, conformational and vibrational properties of simple diatomics (e.g. in laser-driven fusion research and astrophysical problems) whereby the environmental conditions may be properly described through a barrier potential, cavity size and shape, making more amenable comparisons with experiment.

2. Theory

The theoretical details for the general treatment of the H_2^+ ion and the H_2 molecule confined within a prolate spheroidal cavity with infinitely hard walls were discussed in [11] and [12], respectively. Here we shall follow the same notation and—to avoid unnecessary repetitions—the relevant elements leading to the generalization of the theory for the case of a cavity with *penetrable* walls are presented.

We begin by considering the H_2 molecule confined within a prolate spheroidal cavity defined by the geometric contour ξ_0 and characterized by a barrier potential of height V_c , as shown in figure 1. A simplifying assumption is introduced here by considering an effective constant potential acting on each electron once outside the confining boundary [13, 14]. Under these conditions, the molecular *electronic* Hamiltonian—within the Born–Oppenheimer approximation—may be conveniently written (in atomic units) as

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2), \quad (1)$$

with

$$V(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) = \begin{cases} V_c(1) + V_c(2); & (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) \text{ outside } \xi_0 \\ -r_{1a}^{-1} - r_{1b}^{-1} - r_{2a}^{-1} - r_{2b}^{-1} + r_{12}^{-1}; & (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) \text{ inside } \xi_0, \end{cases} \quad (2)$$

where \mathbf{e}_1 and \mathbf{e}_2 denote the vector positions of electrons 1 and 2, respectively, relative to the origin; $r_{ia(b)}$ denotes the distance from electron ‘ i ’ ($i = 1, 2$) to nucleus ‘ a ’ (‘ b ’); and r_{12} is the interelectronic distance (see figure 1). $V_c(i)$ is the height of the confining barrier potential felt by each electron, which is considered constant, i.e. $V_c(1) = V_c(2) = V_0$.

The one-electron components of the Hamiltonian given by equations (1) and (2) may be cast in terms of the electronic part of the Hamiltonian of an equally confined H_2^+ ion associated with each electron. Hence, the following separate Hamiltonian expressions for the interior (\hat{H}_{int}) and exterior (\hat{H}_{ext}) regions are obtained:

$$\hat{H}_{int} = \hat{h}_{2,int}^+(1) + \hat{h}_{2,int}^+(2) + r_{12}^{-1}, \quad (3)$$

where

$$\hat{h}_{2,int}^+(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{1}{r_{ia}} - \frac{1}{r_{ib}}; \quad i = 1, 2, \quad (3a)$$

and

$$\hat{H}_{ext} = h_{2,ext}^+(1) + h_{2,ext}^+(2), \quad (4)$$

with

$$\hat{h}_{2,ext}^+(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_c(i); \quad i = 1, 2. \quad (4a)$$

These expressions will allow us to represent the H_2 variational wavefunctions for the interior and exterior regions in terms of products of corresponding one-electron H_2^+ ansatz wavefunctions, as will be shown further below. This procedure constitutes a generalization of the same lines of reasoning reported in [12] for an infinitely hard confining boundary.

Accordingly, the cavity shape and molecular symmetry make the prolate spheroidal coordinate system (ξ, η, φ) the natural one to tackle the problem. These coordinates are defined as

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{D}, \quad (5a)$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{D}, \quad (5b)$$

$$\varphi = \varphi, \quad (5c)$$

where D is the interfocal distance, and r_1 and r_2 denote the distance of any point in space to each of the foci. Hence, different sets of coordinates $(\xi_1, \eta_1, \varphi_1)$ and $(\xi_2, \eta_2, \varphi_2)$ are assigned, respectively, to electrons characterized by the positions (r_1, r_2) and (r_1^*, r_2^*) relative to the foci, as shown in figure 1. Note also from this figure that the nuclear positions do not coincide with the foci and are set at distances d_a and d_b to the left and right of the origin such that the internuclear distance becomes $R = d_a + d_b$.

Within this new coordinate system, the boundary defining the confining cavity becomes the ellipsoid $\xi = \xi_0$ whose major axis is given as $C = D\xi_0$ and with eccentricity $1/\xi_0$. Furthermore, considering azimuthal symmetry, the Laplacian operator appearing in equations (3a) and (4a) becomes explicitly

$$\nabla_i^2 = -\frac{2}{D^2(\xi_i^2 - \eta_i^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi_i} (\xi_i^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi_i} + \frac{\partial}{\partial \eta_i} (1 - \eta_i^2) \frac{\partial}{\partial \eta_i} \right]; \quad i = 1, 2, \quad (6)$$

with $\xi_i < \xi_0$ and $\xi_i \geq \xi_0$ defining the interior (Γ_{int}) and exterior (Γ_{ext}) domains, respectively. Also, the electron–nuclei distances r_{ia} and r_{ib} (see figure 1) in equation (3a) are now represented in terms of the new coordinates as [11, 12]

$$r_{ia(b)} = \sqrt{D^2(\xi_i^2 + \eta_i^2 - 1)/4 + d_{a(b)}^2} + (-)d_{a(b)}D\xi_i\eta_i, \quad (7)$$

where the minus sign in parentheses is assigned to label ‘b’. Finally, since in this work we will be dealing only with the molecular ground state, the electron–electron repulsion term in equation (3) is evaluated through the multipolar expansion in prolate spheroidal coordinates ($m = 0$) [15],

$$r_{12}^{-1} = \frac{2}{D} \sum_l (2l+1) P_l(\xi_-) Q_l(\xi_+) P_l(\eta_1) P_l(\eta_2), \quad (8)$$

with $P_l(\xi)$ and $Q_l(\xi)$ the Legendre functions of the first and second kind, respectively.

The Schrödinger problem posed by equations (3), (3a) and (4), (4a) for the interior and exterior regions demands that

$$\hat{H}_{\text{int}} \Psi_{\text{int}}(1, 2) = E_{\text{el}} \Psi_{\text{int}}(1, 2) \quad (9)$$

and

$$\hat{H}_{\text{ext}} \Psi_{\text{ext}}(1, 2) = E_{\text{el}} \Psi_{\text{ext}}(1, 2), \quad (10)$$

with E_{el} the electronic energy, and Ψ_{int} and Ψ_{ext} being, respectively, the interior and exterior two-electron wavefunctions which must satisfy appropriate boundary and normalization conditions. We resort here to the variational treatment of equations (9) and (10). As mentioned before, the structure of equations (3), (3a) and (4), (4a) suggests constructing the variational wavefunctions Ψ_{int} and Ψ_{ext} as products of corresponding one-electron H_2^+ -type ansatz orbitals:

$$\Psi_{\text{int}}(1, 2) = N_{\text{int}} f_{H_2^+}^{\text{int}}(\xi_1, \eta_1) f_{H_2^+}^{\text{int}}(\xi_2, \eta_2) \quad (\xi_1, \xi_2 < \xi_0), \quad (11)$$

$$\Psi_{\text{ext}}(1, 2) = N_{\text{ext}} f_{H_2^+}^{\text{ext}}(\xi_1, \eta_1) f_{H_2^+}^{\text{ext}}(\xi_2, \eta_2) \quad (\xi_1, \xi_2 \geq \xi_0), \quad (12)$$

where $f_{H_2^+}^{\text{int}}$ and $f_{H_2^+}^{\text{ext}}$ are respectively the $1s\sigma_g$ trial interior and exterior wavefunctions for the equally confined H_2^+ ion proposed here as

$$f_{H_2^+}^{\text{int}}(\xi_i, \eta_i) \approx g_D(\xi_i, \eta_i)(1 - \gamma\xi_i/\xi_0), \quad (13)$$

$$f_{H_2^+}^{\text{ext}}(\xi_i, \eta_i) \approx g_D(\xi_i, \eta_i) e^{-\delta\xi_i}, \quad (14)$$

with g_D the Dickinson–Weinhold ansatz for the free H_2^+ ion, formed from the linear combination of normalized $1s$ - and $2p$ -like hydrogenic orbitals centred at each nuclear position [16, 17] and which becomes in prolate spheroidal coordinates [11, 12]

$$g_D(\xi_i, \eta_i) = (\alpha^3/\pi)^{1/2} (e^{-\alpha r_{ia}} + e^{-\alpha r_{ib}}) + c(\beta^5/\pi)^{1/2} [(d_a + D\xi_i\eta_i/2) e^{-\beta r_{ia}} + (d_b - D\xi_i\eta_i/2) e^{-\beta r_{ib}}], \quad (15)$$

where $i = 1, 2$, $r_{ia(b)}$ are given by equation (7) and α , β and c are the associated variational parameters.

The last factor in equation (13) has been introduced as a matching term depending on the variational parameter γ , which allows coupling of the interior and exterior wavefunctions at the boundary. This factor has been successfully used in previous variational studies of atoms confined by padded spherical walls [18] and becomes the usual cut-off term for an infinitely hard wall when $\gamma = 1$, as discussed in [12]. On the other hand, to guarantee the proper decay length of the exterior wavefunction as the height of the confining barrier changes, an exponential decreasing factor with the variational parameter δ in its argument has been included in equation (14).

Using equations (13)–(15) in equations (11) and (12), the following subsidiary conditions are imposed in order to satisfy continuity and normalization requirements:

$$\int_{\Gamma_i} |\Psi_{\text{int}}(1, 2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 + \int_{\Gamma_e} |\Psi_{\text{ext}}(1, 2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 = 1, \quad (16a)$$

$$\nabla_{\xi_i, \eta_i} f_{H_2^+}^{\text{int}}|_{\xi_i=\xi_0} = \nabla_{\xi_i, \eta_i} f_{H_2^+}^{\text{ext}}|_{\xi_i=\xi_0}, \quad (16b)$$

$$f_{H_2^+}^{\text{int}}|_{\xi_i=\xi_0} = f_{H_2^+}^{\text{ext}}|_{\xi_i=\xi_0}, \quad (16c)$$

where Γ_i and Γ_e denote the interior and exterior domains of integration, respectively. Equations (16a) and (16c) allow us to define the normalizing factors N_{int} and N_{ext} in equations (11) and (12). On the other hand, the following useful relation between the variational parameters γ and δ is obtained through equations (16b) and (16c):

$$\gamma = \frac{\delta\xi_0}{1 + \delta\xi_0}, \quad (17)$$

thus, reducing the total number of independent variational parameters to 4 (α , β , c , δ).

According to equations (9) and (10) and by virtue of equation (16a), the electronic energy for the two-electron molecule may be cast as

$$E_{\text{el}}(\alpha, \beta, c, \delta; V_0, D, R, \xi_0) = \langle \Psi_{\text{int}}(1, 2) | \hat{H}_{\text{int}} | \Psi_{\text{int}}(1, 2) \rangle_{\Gamma_i} + \langle \Psi_{\text{ext}}(1, 2) | \hat{H}_{\text{ext}} | \Psi_{\text{ext}}(1, 2) \rangle_{\Gamma_e}, \quad (18)$$

which clearly becomes a functional depending on the variational parameters involved in equations (11) and (12) through equations (13)–(15). Hence, given a confining box with eccentricity $1/\xi_0$, interfocal distance D , internuclear distance R and with barrier potential height V_0 , the optimized electronic energy and corresponding variational parameters are obtained variationally as

$$\left. \frac{\partial E_{\text{el}}(\alpha, \beta, c, \delta)}{\partial(\alpha, \beta, c, \delta)} \right|_{V_0, D, R, \xi_0} = 0. \quad (19)$$

The total energy may then be obtained after considering the internuclear repulsion term, i.e.

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + R^{-1}. \quad (20)$$

At this stage, it is useful to further explore the characteristics of equation (18) in terms of the H_2^+ ansatz wavefunctions, as indicated by equations (11) and (12). By using the latter equations and with the help of equations (3)

and (4), if we define $K = 1, 2$ as the number of electrons conforming the molecular system ($K = 1, \text{H}_2^+$; $K = 2, \text{H}_2$), equation (18) becomes

$$E_{\text{el}} = K \left[N_{\text{int}}^2 I_1^{K-1} \langle f_{\text{H}_2^+}^{\text{int}} | \hat{h}_{2,\text{int}}^+ | f_{\text{H}_2^+}^{\text{int}} \rangle_{\Gamma_i} + N_{\text{ext}}^2 I_2^{K-1} \langle f_{\text{H}_2^+}^{\text{ext}} | \hat{h}_{2,\text{ext}}^+ | f_{\text{H}_2^+}^{\text{ext}} \rangle_{\Gamma_e} + N_{\text{ext}}^2 I_2^K V_0 \right] + N_{\text{int}}^2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle_{\Gamma_i} \delta_{K,2}, \quad (21)$$

with $\delta_{K,2}$ the Kronecker delta function (not to be confused with the variational parameter δ) and

$$I_1 = \langle f_{\text{H}_2^+}^{\text{int}} | f_{\text{H}_2^+}^{\text{int}} \rangle_{\Gamma_i}, \quad (22a)$$

$$I_2 = \langle f_{\text{H}_2^+}^{\text{ext}} | f_{\text{H}_2^+}^{\text{ext}} \rangle_{\Gamma_e}, \quad (22b)$$

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle_{\Gamma_i} = \left\langle f_{\text{H}_2^+}^{\text{int}}(1) f_{\text{H}_2^+}^{\text{int}}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| f_{\text{H}_2^+}^{\text{int}}(1) f_{\text{H}_2^+}^{\text{int}}(2) \right\rangle_{\Gamma_i}, \quad (22c)$$

where the numerals 1 and 2 in equation (22c) correspond to the coordinates of each electron and a short notation is used in equations (22a) and (22b) since the one-electron integrals are equivalent.

The structure of equation (21) suggests the treatment of both the equally confined H_2^+ molecular ion ($K = 1$) and the H_2 molecule ($K = 2$), in their ground states. Therefore, an important test of the quality of the one-electron ansatz wavefunction given by equations (13)–(15) would be to first analyse its predictions for the energy dependence on barrier height and cavity size and shape for the H_2^+ system and then proceed to the analysis of the corresponding behaviour for the H_2 case. The results of this analysis are discussed in the following sections.

Our calculations were performed after generating a FORTRAN code for the total energy functional. All integrals were carried out numerically using 48-point mesh Gauss–Legendre quadratures and energy optimization was achieved using the SIMPLEX Nelder–Mead package [19].

3. The H_2^+ ion confined by penetrable walls: general treatment

To date, the only available calculations in the literature for the H_2^+ ion confined by padded prolate spheroidal cavities are those by Mateos *et al* [6] and Gorecki *et al* [7]. These authors considered only the particular case where the nuclei are clamped at the focal positions of the cavity. Unfortunately, the latter authors provided only graphical data for the H_2^+ ground state energy evolution against cavity volume, making it difficult for numerical comparison. However, the former authors report specific numerical values of exact calculations with which comparison can be made. Accordingly, here we compare our results with those provided by Mateos *et al* for the case in which the nuclei are clamped at the focal positions.

Using equation (21) with $K = 1$, the ground state energy of the H_2^+ ion was optimized according to equation (19) for a selected set of barrier heights $V_0 = 0.25, 0.5, 2.0$ and setting the nuclear positions on focus, i.e. $d_a = d_b = D/2$. Table 1 presents the results of this calculation as compared with

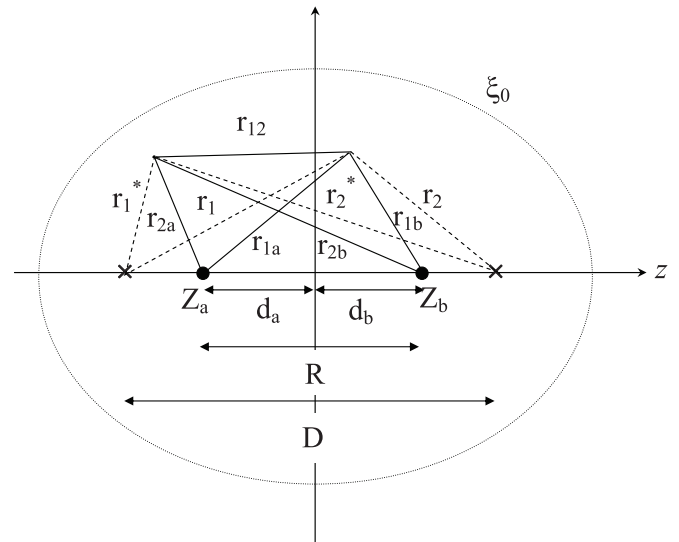


Figure 1. Geometric characteristics of the H_2 molecule confined within the prolate spheroidal cavity defined by $\xi = \xi_0$. The nuclear charges $Z_a = Z_b = 1$ are located at distances d_a and d_b from the origin, respectively. R is the internuclear distance and D is the interfocal separation. $r_{1a(b)}$ and $r_{2a(b)}$ are the distances from electrons 1 and 2 to nuclei $a(b)$, respectively, and $r_{1(2)}$ and $r_{1(2)}^*$ their corresponding distances to the foci. r_{12} is the electron–electron distance. The same characteristics apply for the H_2^+ ion considering a single electron.

corresponding exact calculations from [6] where the major axis of the confining box was kept constant as $C = D\xi_0 = 5$. We note here that the finite confining barrier potential used in the latter work $V(\xi, \eta) = V_0\xi^2/(\xi^2 - \eta^2)$ is not constant—as in our case—and was chosen in such a way as to allow the separation of the Schrödinger equation into its hyperboloidal and spheroidal components to achieve the exact solutions. However, this barrier potential becomes close to V_0 for large values of ξ_0 and hence small D values such that $D\xi_0 = 5$. This explains the better numerical agreement between the results of this work and the exact calculations for smaller values of D for all cases. In spite of this, a maximum 7% difference in the energy values is observed for the entire range of D values shown in table 1. Hence, we deem that the ansatz wavefunction given by equations (13)–(15) is appropriate for the general analysis of the ground state energy evolution of the H_2^+ ion confined by a penetrable prolate spheroidal cavity where the nuclear positions are decoupled from the foci.

As a sample calculation for the general case, we have chosen a cavity with fixed eccentricity (shape) $1/\xi_0 = 0.5$ and varying size defined by its major axis $D\xi_0$, for the confining barrier heights $V_0 = 0.25, 0.5, 2, 4500$. In all cases, the H_2^+ ground state energy was calculated as a function of the internuclear positions along the major axis. Figure 2(a) shows—as an example—the total energy dependence on the internuclear distance for a set of cavity sizes $D\xi_0 = 2, 3, 4, 6$ and fixed barrier potential height $V_0 = 0.5$. Note that, in contrast with previous calculations [5–9], here the different cage sizes keep the same aspect ratio. As the cage size is reduced, a shift towards lower values

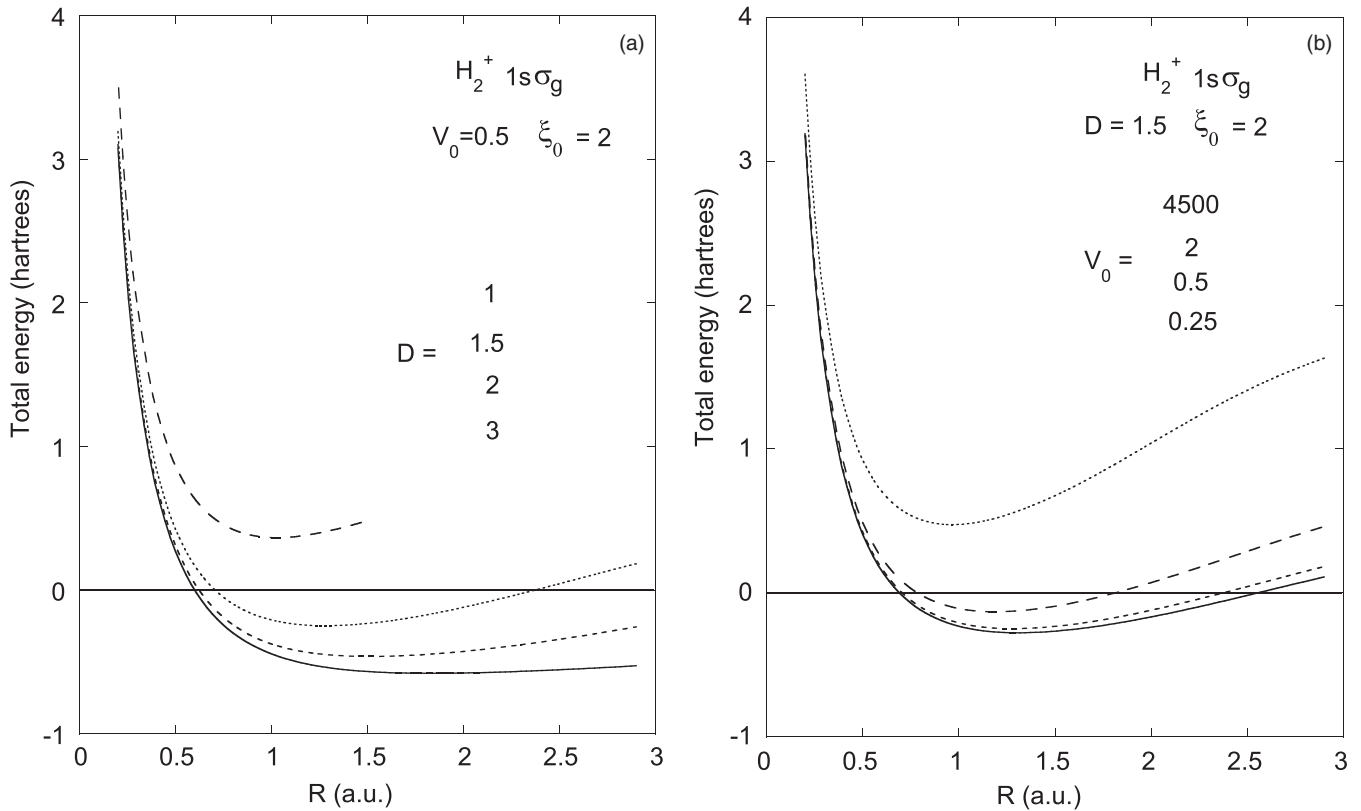


Figure 2. (a) Total ground state energy evolution of the H_2^+ ion as a function of internuclear distance for a confining cavity with eccentricity $1/\xi_0 = 0.5$ and fixed barrier potential height $V_0 = 0.5$ for varying sizes ($D\xi_0$) defined by their interfocal distances $D = 1, 1.5, 2, 3$. (b) The same as in (a) but for a fixed size ($D\xi_0 = 3$) and varying barrier heights $V_0 = 0.25, 0.5, 2, 4500$.

Table 1. Comparison between the results of this work and available exact calculations for the total ground state energy of the H_2^+ ion with nuclear positions clamped at the foci of a confining cavity with major axis $R\xi_0 = 5$ for different values of the confining potential barrier (V_0) and internuclear distances (R). All quantities are given in atomic units.

R	$V_0 = 0.25$		$V_0 = 0.5$		$V_0 = 2$	
	E^a	$E_{\text{this work}}$	E^a	$E_{\text{this work}}$	E^a	$E_{\text{this work}}$
0.5		0.2697	0.267 652	0.2706		0.2742
0.6	-0.003 079	0.0009		0.0019		0.0061
0.8		-0.2962	-0.299 846	-0.2948		-0.2889
1.0		-0.4400		-0.4381	-0.434 583	-0.4302
1.2	-0.523 921	-0.5127		-0.5101		-0.4998
1.4		-0.5480	-0.557 806	-0.5446		-0.5313
1.6		-0.5618		-0.5575	-0.550 973	-0.5407
1.9	-0.589 270	-0.5592	-0.579 254	-0.5531		-0.5296
2.2		-0.5394	-0.569 259	-0.5309		-0.4989
2.4		-0.5194		-0.5090	-0.500 871	-0.4699

^a Exact calculations from [6] using a variable potential barrier which approximates the constant value V_0 only for small values of R (see the text).

of the equilibrium internuclear position is observed with the corresponding upward shift in total energy. Note, however, that in general the equilibrium internuclear distance R does not coincide with the value of the interfocal distance D . This will be made apparent further below when we evaluate explicitly these quantities. However, before proceeding any further it is interesting to look at the effect of the confining barrier height potential on the energy behaviour.

Figure 2(b) shows the energy versus internuclear distance trend for a fixed box size $D\xi_0 = 3$ with the same eccentricity as in the previous case ($1/\xi_0 = 0.5$) and for varying heights

of the barrier potential. Clearly, an increasing barrier height also has an effect on the equilibrium internuclear distance and energy although seemingly not so strong as the size effect. The observed features in the above two examples may be better recognized from table 2, where the H_2^+ equilibrium internuclear distances and total ground state energies for $V_0 = 0.25, 0.5, 2, 4500$ and a selected set of box sizes $D\xi_0$ with the same eccentricity ($1/\xi_0 = 0.5$) are quantitatively shown after a careful interpolation procedure involving a mesh of 20 calculated points around each minimum. For the sake of completeness and quantitative reference, the variational

Table 2. H_2^+ ground state total energy (E_{eq}) at the equilibrium internuclear distance (R_{eq}) for a selected set of cavity sizes ($D\xi_0$) with fixed eccentricity $1/\xi_0 = 0.5$ and for different confining barrier heights. The corresponding values for the variational parameters are also shown. All quantities are given in atomic units.

	$D\xi_0$	1.5	1.75	2	2.5	3	4	6
$V = 0.25$	E_{eq}	0.9205	0.5690	0.2938	-0.0688	-0.2769	-0.4756	-0.5825
	R_{eq}	1.042	1.028	1.059	1.182	1.310	1.541	1.845
	α	1.037 378	0.954 310	0.909 474	0.899 691	0.904 656	0.924 775	1.020 084
	β	3.031 175	2.411 401	2.159 293	2.048 536	2.292 647	2.776 837	1.769 248
	c	0.836 041	0.278 472	0.178 442	0.154 450	0.194 099	0.354 337	0.288 889
	δ	0.346 416	0.594 241	0.761 672	0.974 897	1.132 718	1.368 404	1.413 449
$V = 0.5$	E_{eq}	1.053	0.6629	0.3651	-0.0247	-0.2479	-0.4622	-0.5794
	R_{eq}	0.962	0.975	1.028	1.154	1.280	1.516	1.828
	α	1.000 358	0.936 161	0.902 697	0.881 545	0.886 416	0.916 286	1.009 610
	β	2.861 922	2.341 804	2.139 617	2.200 142	2.814 224	2.875 742	1.802 135
	c	0.545 313	0.256 194	0.188 437	0.182 275	0.275 964	0.393 456	0.298 884
	δ	0.470 853	0.686 951	0.845 584	1.086 308	1.272 538	1.529 639	1.623 078
$V = 2$	E_{eq}	1.6349	1.0791	0.6760	0.1611	-0.1307	-0.4108	-0.5680
	R_{eq}	0.807	0.859	0.924	1.059	1.191	1.435	1.778
	α	0.833 653	0.813 682	0.820 468	0.831 815	0.851 302	0.894 588	0.979 842
	β	2.591 637	2.591 123	2.727 267	3.434 410	3.620 322	2.942 820	1.906 620
	c	0.366 072	0.324 506	0.328 127	0.460 264	0.558 158	0.488 729	0.335 313
	δ	0.893 099	1.111 643	1.290 167	1.612 598	1.881 281	2.272 615	2.584 676
$V = 4500$	E_{eq}	6.4308	4.1424	2.7659	1.2358	0.4747	-0.1839	-0.5237
	R_{eq}	0.504	0.582	0.663	0.819	0.966	1.238	1.659
	α	1.083 175	1.015 339	0.962 635	0.899 061	0.867 480	0.852 659	0.902 621
	β	9.765 321	8.052 225	6.835 225	5.207 275	4.181 883	3.078 009	2.076 226
	c	3.452 309	2.802 470	2.329 473	1.679 816	1.265 309	0.815 915	0.449 962
	δ	40.856 079	47.316 540	53.684 227	65.930 136	77.403 067	97.373 639	122.029 65

parameters for each case are also included in this table. We observe a monotonic reduction in the internuclear distance as the barrier height increases for all cage sizes, which is expected due to a higher confining capacity of the cavity. However, the smaller the box size, important changes in the equilibrium internuclear distances are observed as the barrier height increases. For instance, for the smallest box, the internuclear distance is reduced by about a factor of 2 between barrier heights $0.25 \leq V_0 \leq 4500$, whereas for the largest box size, this factor is about 1.1. Also, the corresponding equilibrium energies in each case show a factor of 7.1 in the first case and 0.9 in the latter. This result provides quantitative evidence of the unrealistic character of infinitely hard confining wall models to account for molecular physical properties in situations of intermediate to strong confinement. On the other hand, looking at the behaviour of the equilibrium internuclear distance as the box size is reduced for a given barrier potential height, as expected, the higher the barrier height, the more rapidly the internuclear distance diminishes as well as with the corresponding energy increase. Note, however that, for the lowest barrier height shown in this table ($V_0 = 0.25$), a slight increase in the internuclear distance is observed for the smallest cavity size ($D\xi_0 = 1.5$) after a monotonic decrease from the largest box size. This phenomenon may be related to a reduced nuclear screening effect due to a lower electron density within the cage as a consequence of the also reduced confining capacity of the box. This effect also appears for the H_2 molecule as will be discussed further below.

Before concluding this section, it is worth pointing out that by allowing the nuclear positions to relax freely from the

focal positions, the equilibrium internuclear distances differ significantly from any corresponding on-focus calculation ($D = R_{eq}$) for the same cage size and shape as may be gathered from table 2. This is a major advantage of the method proposed here, where full control of the cavity size and shape as well as the height of the confining barrier height is attained. The same strategy will now be applied to the confined H_2 molecule as follows.

4. The H_2 molecule confined by penetrable walls: general treatment

As discussed in section 2, the ground state energy of the confined H_2 molecule may be evaluated through equations (21) and (22a)–(22c) with $K = 2$ and using the one-electron H_2^+ ansatz orbitals given by equations (13)–(15), which have resulted appropriate for the construction of the total wavefunction for the interior and exterior regions as defined in equations (11) and (12). Moreover, for infinitely hard confining walls, equation (11) has proven to do the job with $\gamma = 1$ in equation (13) as shown in [12]. This limiting behaviour is also considered in the definition of the exterior wavefunction (equation (12)) since when $V_0 \rightarrow \infty$, $\delta \rightarrow \infty$ and $\gamma \rightarrow 1$ in equation (17). This trend may also be observed in the case of the H_2^+ ion as the barrier height increases (see table 2). Accordingly, the infinitely hard confinement case for the H_2 molecule is readily incorporated in this study and will not be discussed here. At this stage, we point out that for penetrable confining walls in this case, there are no available reference data in the literature to compare with. Hence, the results to follow are the first in their class.

Table 3. H_2 ground state total energy (E_{eq}) at the equilibrium internuclear distance (R_{eq}) for a selected set of cavity sizes ($D\xi_0$) with fixed eccentricity $1/\xi_0 = 0.5$ and for different confining barrier heights. The corresponding values for the variational parameters are also shown. All quantities are given in atomic units.

	$D\xi_0$	1.5	1.75	2	2.5	3	4	6
$V = 0.25$	E_{eq}	1.6388	0.9695	0.4400	-0.2607	-0.6472	-0.9871	-1.1201
	R_{eq}	0.792	0.762	0.783	0.864	0.958	1.128	1.326
	α	1.124 568	1.172 331	1.045 350	1.242 958	1.230 925	1.258 386	1.308 585
	β	2.943 580	2.491 318	5.266 645	3.975 832	3.252 962	2.406 089	0.199 381
	c	0.540 406	0.216 969	0.580 032	0.403 163	0.343 311	0.258 619	0.136 278
	δ	0.337 073	0.386 594	0.488 963	0.337 056	0.281 841	0.073 950	0.625 331
$V = 0.5$	E_{eq}	1.9066	1.1477	0.5627	-0.1928	-0.6062	-0.9692	-1.1167
	R_{eq}	0.725	0.726	0.757	0.846	0.941	1.115	1.323
	α	1.071 619	1.226 419	1.317 638	1.366 367	1.396 958	1.232 345	1.246 288
	β	2.812 221	1.938 459	1.318 601	1.210 512	1.220 140	2.415 468	0.244 101
	c	0.345 861	0.205 111	0.203 571	0.195 133	0.177 276	0.257 453	0.096 230
	δ	0.424 854	0.401 904	0.359 395	0.278 282	0.159 716	0.145 854	0.425 799
$V = 2$	E_{eq}	2.9795	1.8530	1.0534	0.0756	-0.4457	-0.9018	-1.1051
	R_{eq}	0.589	0.631	0.679	0.784	0.887	1.059	1.311
	α	1.178 087	1.159 120	1.211 765	1.240 772	1.284 775	1.272 045	1.212 427
	β	5.795 359	5.479 973	4.674 102	3.208 898	1.136 933	1.218 059	0.344 182
	c	0.683 411	0.749 487	0.598 382	0.374 104	0.202 172	0.150 679	0.079 967
	δ	0.585 487	0.628 611	0.610 236	0.554 077	0.440 365	0.251 614	0.375 744
$V = 4500$	E_{eq}	10.5590	6.9090	4.6100	2.0354	0.7433	-0.3868	-0.9815
	R_{eq}	0.400	0.455	0.517	0.628	0.734	0.920	1.186
	α	1.304 380	1.205 435	1.132 376	1.027 700	0.968 929	0.914 878	0.935 573
	β	1.488 746	1.367 997	1.282 615	1.217 423	1.202 118	1.339 841	1.608 344
	c	2.409 784	1.881 328	1.478 883	0.980 675	0.697 634	0.430 797	0.289 978
	δ	4.961 627	5.226 105	5.443 446	5.774 245	5.968 395	6.046 791	5.134 151

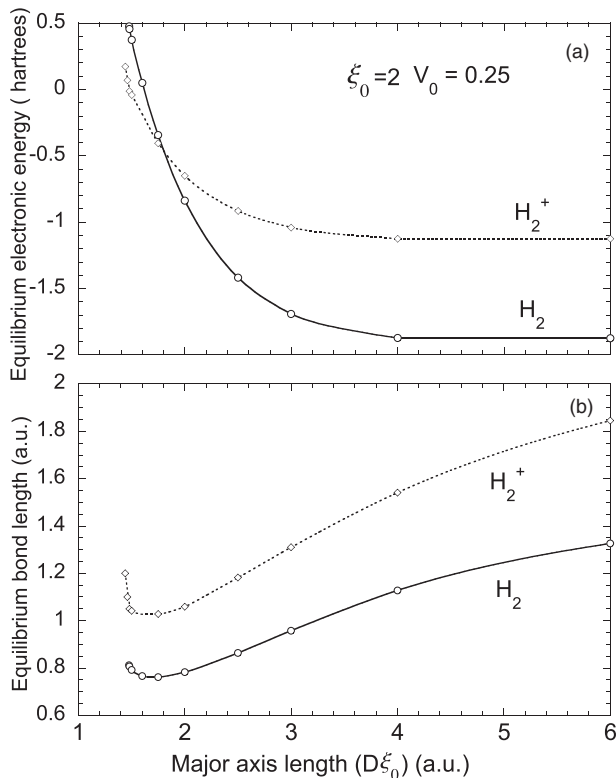


Figure 3. (a) H_2^+ and H_2 ground state equilibrium electronic energy dependence on cavity size ($D\xi_0$) for a fixed shape ($1/\xi_0 = 0.5$) and barrier height $V_0 = 0.25$. (b) Corresponding behaviour of the equilibrium bond length as the cage size changes. Note the critical cage size for which a bound state can be found (see the text).

Sample calculations have been performed using the same confinement conditions as for the already discussed case of H_2^+ . A similar qualitative behaviour as in figures 2(a) and (b) for H_2^+ is observed for the case of the H_2 molecule for the energy dependence on the internuclear distance for varying cage sizes and barrier heights; hence, we omit the corresponding graphs here. Instead, we present in table 3 the H_2 equilibrium ground state energy and internuclear position, as well as values for the corresponding variational parameters for the same box sizes and barrier heights as done for H_2^+ . In all cases, the multipolar expansion given by equation (8) required a maximum of $l = 45$ terms to attain a six-digit accuracy for the electron–electron integrals expressed by equation (22c).

A similar trend as in the H_2^+ case is observed in the overall behaviour of the equilibrium internuclear distance and total energy as the barrier height increases for the different cage sizes. The observed turnover of the equilibrium internuclear distance for small cage sizes ($D\xi_0 = 1.5$) and lowest barrier height ($V_0 = 0.25$) both for H_2 and H_2^+ deserves special consideration since this behaviour points to the limit of stability of the confined molecule. As we will discuss further below, this phenomenon appears due to the finite height of the confining barrier whereby the confining capacity of the cavity is reduced as it shrinks in size.

Figures 3(a) and (b) show the cage-size dependence of the equilibrium total electronic energy and bond length, respectively, for H_2 and H_2^+ considering a prolate spheroidal box of fixed eccentricity ($1/\xi_0 = 0.5$) and barrier height $V_0 = 0.25$, as an example. We observe from figure 3(a) that—as the cage size is reduced—the total electronic energy for each equilibrium configuration in H_2 and H_2^+ increases

monotonically up to a saturation value defined by the barrier height felt by the electrons in each system ($V_0 = 0.25$ for H_2^+ and $V_0(1) + V_0(2) = 0.5$ for H_2). This situation corresponds to a critical cage size ($D\xi_0 \approx 1.48$ au) below which no stable solution exists and is consistent with the limit for which an equilibrium internuclear distance is still available for each system, as shown in figure 3(b). The rapid increase of the H_2^+ internuclear distance for very slight variations in the cavity size below $D\xi_0 = 1.48$ au indicates the threshold point at which electron escape from the cavity takes place for this system leaving the bare nuclei under pure Coulombic repulsion. Interestingly, this threshold point seems to be quite close to the simultaneous escape of the two electrons for H_2 as may be gathered from these two figures. This analysis is reminiscent of a previous study of the ionization conditions for the He atom enclosed by padded spherical cavities [13] where it was first recognized that the transition from a pure He system to a pure He^+ one should consider the two-electron system Hamiltonian as a whole—while confined within the cavity—until the first electron leaves it, thus becoming a confined He^+ . Accordingly, the crossing between the H_2^+ and H_2 energy curves in figure 3(a) does not necessarily mean the point of ionization of the H_2 molecule, since each curve has been constructed from independent confined systems.

5. Conclusions

A variational approach has been proposed for the non-separable Schrödinger problem of the H_2 molecule and H_2^+ ion—in their ground state—confined by padded prolate spheroidal cavities where the nuclear positions are uncoupled from the foci. In contrast with previous box models of molecular confinement, the treatment proposed here allows for full control of cavity size and shape, internuclear positions and confining barrier height. This model adds more flexibility for the treatment of the electronic and vibrational properties of one- and two-electron diatomics when submitted to spatial limitation allowing for a more realistic comparison with experiment.

In this work, the role of barrier height potential and cavity size and shape on the ground state energy behaviour of the H_2 and H_2^+ confined systems has been analysed showing their importance in defining equilibrium bond lengths and energies by allowing full nuclear relaxation, consistent with the confinement conditions. This scheme has allowed defining

limiting confinement conditions for which a stable molecular configuration exists compliant with barrier height and cavity size and shape.

Finally, electronic correlation effects have not been explicitly included in our wavefunctions for the H_2 molecule since our aim has been first to evaluate the ability of the proposed approach to render reliable results. Correlation effects may be incorporated as a refinement to the model at a later stage. We deem that the method and results presented in this work are the first in their class and we hope that they will be useful for further molecular confinement studies.

Acknowledgments

The authors are grateful for the use of the computing facilities provided by the Laboratorio de Sistemas y Visualización en Paralelo of the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

References

- [1] Komatsu K, Murata M and Murata Y 2005 *Science* **307** 238
- [2] Murata M, Murata Y and Komatsu K 2008 *Chem. Commun.* **46** 6083
- [3] Vougioukalakis G C, Roubelakis M M and Orfanopoulos M 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 817
- [4] Horsewill A J *et al* 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 013001
- [5] Ley-Koo E and Cruz S A 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 4603
- [6] Mateos-Cortés S, Ley-Koo E and Cruz S A 2002 *Int. J. Quantum Chem.* **86** 376
- [7] Gorecki J and Byers-Brown W 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 2138
- [8] LeSar R and Herschbach D R 1981 *J. Phys. Chem.* **85** 2798
- [9] LeSar R and Herschbach D R 1983 *J. Phys. Chem.* **87** 5202
- [10] Pang T 1994 *Phys. Rev. A* **49** 1709
- [11] Cruz S A and Colín-Rodríguez R 2009 *Int. J. Quantum Chem.* **109** 3041
- [12] Colín-Rodríguez R and Cruz S A 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 235102
- [13] Díaz-García C and Cruz S A 2006 *Phys. Lett. A* **353** 332
- [14] Díaz-García C and Cruz S A 2008 *Int. J. Quantum Chem.* **108** 1572
- [15] Morse P M and Feshbach H 1953 *Methods of Theoretical Physics: Part II* (New York: Mc Graw-Hill)
- [16] Dickinson B N 1933 *J. Chem. Phys.* **1** 317
- [17] Weinhold F 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 530
- [18] Cruz S A 2009 *Adv. Quantum Chem.* **57** 255
- [19] Program freely available from Computational Chemistry List, Ltd <http://www.ccl.net/cca/software/SOURCES/FORTRAN/simplex/index.shtml>