

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física
Posgrado en Nanotecnología

Tesis

**La molécula de hidrógeno confinada dentro de una
cavidad esferoidal prolata con potencial finito.**

Que para obtener el grado de:
Maestra en Nanotecnología

Presenta:
LIC. OLGA ORALIA ARIAS LARA

Teniendo como director a:
Dr. Adalberto Corella Madueño

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

Índice general

| | |
|--|----|
| Resumen | 4 |
| I. Introducción: Consideraciones generales | 6 |
| 1.1 Antecedentes y justificación del modelo | 6 |
| 1.2 Fundamentos teóricos | 10 |
| II. Molécula de Hidrógeno Libre | 18 |
| 2.1 Función de onda de la molécula de Hidrógeno | 19 |
| 2.2 Cálculo variacional de la energía del estado base | 20 |
| III. Molécula de Hidrógeno Confinada dentro de una Cavidad Esferoidal Prolata con Potencial Finito. | 30 |
| 3.1 Función de onda de la molécula de Hidrógeno confinada | 32 |
| 3.2 Cálculo variacional de la energía del estado base | 33 |
| 3.3 Presión y longitud de enlace | 45 |
| IV. Resultados y Conclusiones | 46 |
| 4.1 Resultados | 47 |
| 4.2 Conclusiones | 56 |
| Referencias | 57 |

Agradecimientos

Quiero agradecer a las personas que han contribuido al proceso y conclusión de este trabajo. En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Adalberto Corella Madueño, director de esta tesis y a mis maestros, Dr. Arnulfo Castellanos Moreno, Dr. Rodrigo Arturo Rosas Burgos y a muchos otros más profesores del Posgrado en Nanotecnología por transmitir sus conocimientos hacia mi persona y a CONACYT que sin su beca, este trabajo hubiera sido no imposible, pero si más difícil.

A mi familia que día a día ha estado apoyándome, a mis amigas y amigos que siempre han estado presentes en cada paso importante que doy en la vida, pero sobre todo agradezco a mi esposo Adalberto que siempre me apoya en cada una de las aventuras que he decidido hacer en mi vida, a mi hijo Alberto mi motor de cada día.

“Empieza haciendo lo necesario, después lo posible, y de repente te encontrarás haciendo lo imposible.”

San Francisco de Asís

“Queda prohibido no sonreír a los problemas, no luchar por lo que quieres, abandonarlo todo por miedo, no convertir en realidad tus sueños”.

Pablo Neruda

Resumen

El problema consiste en encontrar una función de onda, que sea una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger para la molécula de hidrógeno confinada dentro de una cavidad nanométrica esferoidal prolata, usando, para ello, la aproximación de Born-Oppenheimer y el método variacional directo.

Se parte del modelo de ligadura de valencia para construir una función de onda variacional que permita obtener una buena estimación de la energía del estado base de la molécula de hidrógeno, H_2 , confinada en una cavidad de paredes penetrables. Se espera que esta función de onda, aunque matemáticamente simple, de resultados que puedan ser comparables con los datos experimentales disponibles y que permita estudiar de manera más realista las diversas propiedades electrónicas y vibracionales de la molécula de hidrógeno confinada.

Primero se resolvió el caso de la molécula de hidrógeno libre para probar el método y se compararon los resultados obtenidos con datos existentes en la literatura; luego, se investigó el caso de la molécula confinada en cavidades esferoidales con paredes impenetrables y, finalmente, se encontró una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger para el caso de cavidades con paredes penetrables.

Abstract

The problem consists of finding a wave function that is an approximate solution to the Schrödinger equation for the hydrogen molecule confined within a prolate spheroidal nanometric cavity, using, for this, the Born-Oppenheimer approximation and the direct variational method.

We start from the valence ligation model to construct a variational wave function that allows obtaining a good estimate of the ground state energy of the hydrogen molecule, H_2 , confined in a cavity with padded walls. This wave function, although mathematically simple, is expected to produce results that can be comparable with the available experimental data, and that allows a more realistic study of the various electronic and vibrational properties of the confined hydrogen molecule.

First, the case of the free hydrogen molecule was solved to test the method and the results obtained were compared with existing data in the literature; then, the case of the molecule confined in spheroidal cavities with hard walls was investigated and, finally, an approximate solution of the Schrödinger equation was found for the case of cavities with soft walls.

I. **Introducción: Consideraciones generales**

El objetivo de esta tesis es obtener una estimación de la energía del estado base de la molécula de hidrógeno (H_2) confinada dentro de una cavidad esferoidal prolata, de pared penetrable, modelada con un potencial de escalón de altura finita, usando como método de solución la ecuación de Schrödinger, la aproximación de Born-Oppenheimer y el método variacional directo; en el cálculo se usarán coordenadas esferoidales prolatas que son compatibles con la geometría del confinamiento.

1.1. **Antecedentes y justificación del modelo**

La molécula de hidrógeno H_2 y el ion molecular H_2^+ son los dos sistemas moleculares más simples cuyo estudio nos lleva a recabar información importante sobre el entendimiento de las propiedades electrónicas y estructurales de sistemas moleculares más grandes y complejos, necesarios para el desarrollo actual de la física molecular.

Desde hace algunos años, se han obtenido nuevas metodologías para la inserción molecular y almacenamiento en nano-cavidades (nanotubos, nanocanales de zeolita, fullerenos) [1][2][3], así como el refinamiento de técnicas de medición para la búsqueda de propiedades dinámicas en moléculas confinadas [4]. Por lo que es necesario estudiar el comportamiento del sistema molecular más simple, bajo condiciones de confinamiento, para entender los mecanismos básicos ante tales mejoramientos.

Por ejemplo, las zeolitas son minerales porosos que tienen la propiedad de absorber y liberar sustancias de manera reversible. Esto es posible gracias a la gran cantidad de espacios vacíos que contienen.

Los espacios vacíos suelen presentar formas casi esféricas cuyo diámetro puede ser cuando menos 0.25 nm y que se acomodan conectándose entre túneles llamados canales.

Cuando los diámetros son menores a 2 nm se llaman microporos y cuando los diámetros están entre 2 y 50 nm se llaman mesoporos.

Como puede verse, es un buen recurso modelarlas como esferoides prolatos y tratar a las sustancias que absorben como partículas confinadas.

Un primer paso para un tratamiento teórico es considerar que son esferoides con paredes infinitas, pero debido a que estas estructuras no pueden soportar presiones demasiado elevadas porque se rompen, se necesita introducir potenciales finitos, es decir, paredes penetrables [5].

En la Figura 1.1 se aprecian varias formas que tienen las cavidades presentes en las zeolitas

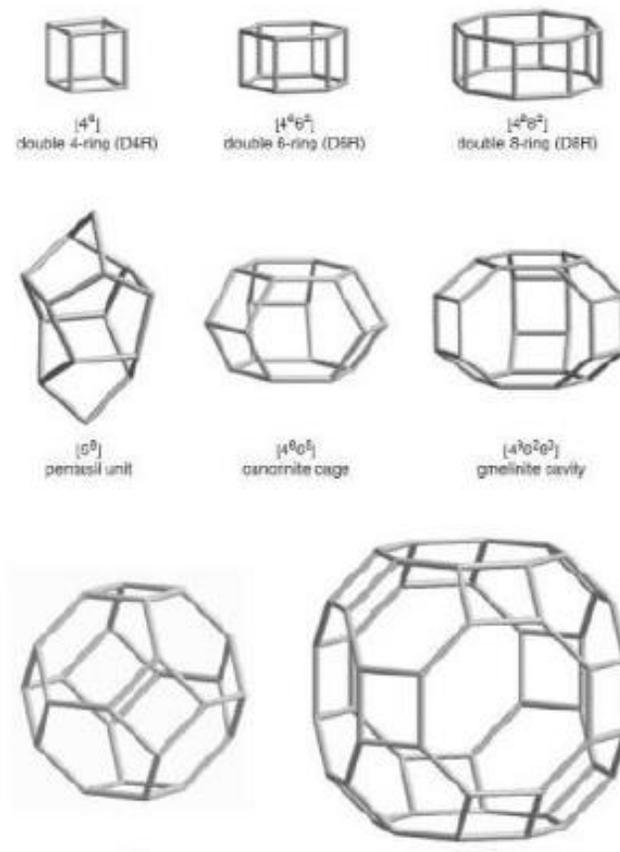


Figura 1.1: Ejemplos de algunas formas que tienen las cavidades de las zeolitas.

Las propiedades físicas de una partícula de masa m confinada en una cavidad de tamaño nanométrico o subnanométrico juega un papel crucial en la necesidad de energía en la actualidad. Las razones son las siguientes:

Ante el problema de contaminación del planeta, se piensa que las energías renovables son la alternativa que tiene la humanidad para empezar a eliminar procesos industriales contaminantes. Pero uno de los principales inconvenientes de este tipo de energías es su intermitencia. Eso genera dificultades para prevenir, y planear, formas eficientes para ofrecer las cantidades de energía necesarias. Por lo tanto, la posibilidad de almacenar energías renovables es indispensable.

Una de las tecnologías más utilizada para afrontar este problema es el almacenamiento de energía mediante acumuladores electroquímicos, también llamados baterías. Sin embargo, estos almacenadores presentan restricciones en los procedimientos de carga y descarga eléctrica, siendo una de las dificultades más importante el peso y volumen necesarios para almacenar cantidades significativas de energía. Otro reto significativo es el costo del mantenimiento preventivo y correctivo de los dispositivos de almacenamiento

Una opción para almacenar energía es el hidrógeno, pero, aunque es el elemento más abundante del universo, su concentración en la atmósfera terrestre es menor a una parte por cada millón de moléculas presentes en un volumen. Por esa razón es impráctica su obtención directa a partir del aire. En consecuencia, la opción es obtenerla extrayéndola de otras sustancias, lo cual significa una inversión previa de energía. Es una opción que debe ser analizada porque tiene una capacidad energética muy elevada por unidad de masa. Su almacenamiento puede ser una alternativa a las baterías tradicionales que, además, tienen la desventaja de que poseen una vida útil mucho menor que un dispositivo basado en hidrógeno.

Por ejemplo, se ha estudiado la energía necesaria para obtenerlo a partir de la hidrólisis del agua y se ha comparado con la exergía, es decir, la energía de Helmholtz, que es la cantidad de energía que puede ser transformada en trabajo mecánico. Es claro que la energía invertida en obtenerlo a partir del agua supera al trabajo que se puede obtener después del hidrógeno almacenado, pero esto debe

compararse también con la inexistencia de energía por las noches o en días demasiado nublados. Se ha podido demostrar que el trabajo recuperable llega a ser el 53.1% de la energía utilizada para producir hidrógeno y que las principales pérdidas termodinámicas están asociadas al proceso de separación del agua y a los procesos irreversibles involucrados en las transferencias de calor para enfriamiento de los procesos de purificación y compresión de los gases [6].

Una de las formas de almacenar hidrógeno es introduciéndolo dentro de fullerenos, que tienen capacidad para almacenar hasta un máximo de 58 átomos de hidrógeno en un cascarón de C_{60} a temperatura $T = 0$ Kelvin. De esta forma se produce una estructura metaestable que tiene una presión interna de 1.3 Mbar. Obviamente, la capacidad de almacenamiento en la práctica será más bajo, pero, de acuerdo con Durbin y colaboradores, la capacidad de almacenamiento sigue siendo prometedora a la hora de pasar a la práctica.

Los estudios realizados por estos autores permiten pronosticar que la eficiencia mejoraría si se utilizan cascarones de átomos de carbonos más grandes. Ellos han podido calcular las presiones que se alcanzarían si se trata de fullerenos de mayor tamaño, es decir, aquellos cuya fórmula química es C_n , con $n > 100$ [7].

Estos se llaman fullerenos gigantes y han sido observados en fase gaseosa en el interior de nanotubos de carbón y son sintetizados mediante el calentamiento de cenizas de fullerenos. Después son llevados a estado sólido para realizar mediciones sobre ellos [8].

Hay dos razones por las cuales este trabajo es relevante:

La primera relevancia de este estudio radica en que podemos modelar la conducta cuántica de cualquier partícula de masa m encerrada en cavidades que pueden ser esféricas o prolatas, siendo esta última una forma más versátil porque permite incorporar las deformaciones que se producen en los fullerenos cuando atrapan impurezas en su interior o en su exterior. Dentro de las propiedades que estudiamos, se encuentra la cantidad de energía invertida para pasar de un sistema en el que la partícula está libre al estado de partícula confinada, lo cual equivale a

almacenarla dentro del cascarón. Es posible conocer la presión que se opone al confinamiento, y, por lo tanto, el trabajo necesario para realizar el proceso de almacenamiento. La cavidad puede ser un fullereno esférico o uno deformado y la partícula puede ser una molécula de hidrógeno o cualquier otra.

La segunda relevancia de este trabajo es el enfoque utilizado. El modelo no presupone interacciones químicas específicas, pues éstas son representadas mediante un potencial cuyo origen puede ser cualquiera. También, el trabajo de cómputo se reduce mucho y no se necesitan grandes instalaciones de cómputo, de modo que los parámetros involucrados en la formulación matemática pueden ser modificados a voluntad para explorar distintas circunstancias.

En este trabajo trataremos a la molécula de hidrógeno confinada con paredes penetrables, usando el método variacional e intentaremos obtener una función de onda simple que nos dé practicidad matemática.

1.2. Fundamentos teóricos

Los sistemas cuánticos confinados son aquellos donde las partículas que forman parte del sistema están bajo la acción de un potencial externo que limita las dimensiones o el volumen donde pueden moverse las partículas, además las magnitudes de longitud del sistema son pequeñas (del orden del radio de Bohr). Aún con un confinamiento debido a un potencial externo sencillo las propiedades físicas del sistema pueden alterarse drásticamente. El ejemplo característico es el de la partícula en la caja, donde una partícula está restringida a moverse en un espacio pequeño delimitado por barreras de potencial infinitas.

Varios modelos teóricos han sido propuestos en el pasado para analizar los efectos del confinamiento en estos sistemas, particularmente en aquellos basados en moléculas limitadas espacialmente. De hecho, con la aproximación de Born-Oppenheimer, existen soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger para sistemas confinados de H_2^+ para el caso de paredes penetrables e impenetrables

[9, 10], así como tratamientos con teoría de perturbaciones [11] y cálculos variacionales para confinamiento de paredes duras [12,13]. Además, en este mismo sentido, la molécula H_2 confinada con paredes impenetrables se ha estudiado por el método variacional [12, 13] y también mediante cálculos usando el método de Monte Carlo [14].

Uno de los primeros autores que estudio la molécula de hidrógeno confinada fue Cottrell [15], después de él se han obtenido resultados para la molécula de hidrógeno dentro de cajas esferoidales impenetrables por diferentes métodos, por citar algunos: LeSar y Herschbach [12], usaron el cálculo variacional con una función de onda de James-Coolidge de cinco términos de la forma

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

donde se tienen 6 parámetros variacionales y una constante de normalización; Pang [14], empleó el método de simulaciones de Monte Carlo cuánticas de difusión con una función de onda de la forma

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

donde se tiene 1 parámetro variacional y una constante a determinar; Colín y Cruz [16], con el método variacional y una función de onda del tipo

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

con 3 parámetros variacionales.

En el trabajo presente la función de onda que se usa permite reducir el número de parámetros variacionales a 1 y también a una sola constante de normalización.

En la mecánica cuántica existen pocos sistemas que pueden ser resueltos de manera exacta, en los casos donde no es posible obtener una solución exacta

se usan métodos de aproximación, algunos de ellos son: la teoría de perturbaciones, el método semiclásico de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB), el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock y el método variacional, entre otros.

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

El principio variacional en mecánica cuántica se establece con el siguiente Teorema [17,18]:

Sea ψ una función normalizada cualquiera y \hat{H} el operador hamiltoniano del sistema, entonces

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0, \quad (1.2.1)$$

donde E_0 es la energía del estado base del sistema. Es decir, el valor esperado del hamiltoniano es siempre mayor, o si acaso igual, a la energía del estado base "real". La eigenfunción que corresponde al estado base es la función que minimiza el valor esperado del hamiltoniano.

Para aplicar el método variacional se procede de la siguiente manera: se construye una función de prueba que depende de ciertos parámetros ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$), llamados parámetros variacionales. Se normaliza la función y se calcula el valor esperado del hamiltoniano, el cual dependerá de los parámetros variacionales. Para encontrar el valor óptimo de dichos parámetros y la mejor estimación posible del eigenvalor buscado, se minimiza el valor esperado de \hat{H} con respecto a cada uno de ellos y después se sustituyen los parámetros óptimos recién calculados en la función de onda de prueba. Con eso tendremos nuestra función de onda aproximada del sistema correspondiente a la energía mínima del sistema.

La calidad del resultado depende de la función de prueba ψ , por lo que debe seleccionarse apropiadamente, cuidando que tenga propiedades adecuadas al problema de que se trate. Mientras más propiedades se añadan a la función de

prueba la aproximación será mejor, aún solo con uno o dos parámetros variacionales.

Consideremos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema molecular de N núcleos con masas M_1, M_2, \dots, M_N descritos por las coordenadas $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ y n electrones descritos por las coordenadas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$.

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.2.2)$$

donde $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es eigenfunción de \hat{H} con eigenvalor E de

El hamiltoniano del sistema es:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}, \quad (1.2.3)$$

donde \hat{T}_N y \hat{T}_e representan los operadores de energía cinética nuclear y electrónica, respectivamente, y \hat{V}_{eN} , \hat{V}_{ee} y \hat{V}_{NN} representan los operadores de los potenciales de interacción electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente, y son:

$$\hat{T}_N = - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \quad (1.2.4)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (1.2.5)$$

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_I \sum_j \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \quad (1.2.6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.2.7)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_I \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (1.2.8)$$

En estas ecuaciones, $Z_l e$ es la carga eléctrica del l -ésimo núcleo. Sustituyendo la Ec. (1.2.3) en la Ec. (1.2.2) se obtiene

$$[\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.2.9)$$

Concluimos que la Ec. (1.2.9) no puede ser resuelta de manera exacta porque no es separable debido a las interacciones repulsivas electrón-electrón y núcleo-núcleo; por otra parte, sabemos que la masa de los núcleos supera por mucho a la de los electrones, los protones son ~ 2000 veces más masivos y, por lo tanto, los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos. Esto permite considerar, en primera aproximación, el movimiento de los electrones en un campo de núcleos fijos. Esta es la llamada aproximación de Born-Oppenheimer.

En este caso, las coordenadas de los núcleos, \mathbf{R}_l , ya no son variables y se convierten en parámetros que especifican las posiciones de los núcleos fijos en la molécula; la energía cinética de los núcleos se hace cero y la energía de su interacción coulombiana toma un valor constante.

Con estas consideraciones el hamiltoniano dado por la Ec. (1.2.3) se reduce a

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (1.2.10)$$

Entonces, la ecuación de Schrödinger para los electrones queda

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (1.2.11)$$

La Ec. (1.2.11) es una ecuación de eigenvalores para el hamiltoniano electrónico, el cual tiene como solución un conjunto de eigenfunciones normalizadas $\phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ y eigenvalores $\epsilon_n(\mathbf{R})$, que dependen paramétricamente de las posiciones nucleares \mathbf{R} .

Debido a que estamos tratando con la molécula de hidrógeno, con los dos núcleos fijos, el problema corresponde al de un sistema de partículas de dos centros, por lo cual es conveniente utilizar el sistema de coordenadas esferoidales prolatas. Este sistema de coordenadas permite tomar en cuenta la anisotropía presente en las propiedades de la molécula.

Las coordenadas esferoidales prolatas (ξ, η, φ) son un sistema ortogonal de coordenadas en tres dimensiones que se definen como [19]

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{2R} \quad (1.2.12)$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{2R} \quad (1.2.13)$$

donde r_1 y r_2 son las distancias desde cualquier punto a dos puntos fijos (llamados focos) separados por una distancia $2R$. En estas coordenadas,

$$\xi = \text{constante}, \quad -1 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad (1.2.14)$$

define una familia de elipsoides de revolución alrededor del eje z , mientras que

$$-1 \leq \xi < \infty, \quad \eta = \text{constante}, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad (1.2.15)$$

define una familia de hiperboloides de revolución alrededor del eje z . φ es el ángulo azimut usual. En la Figura 1.2 se muestran las coordenadas esferoidales.

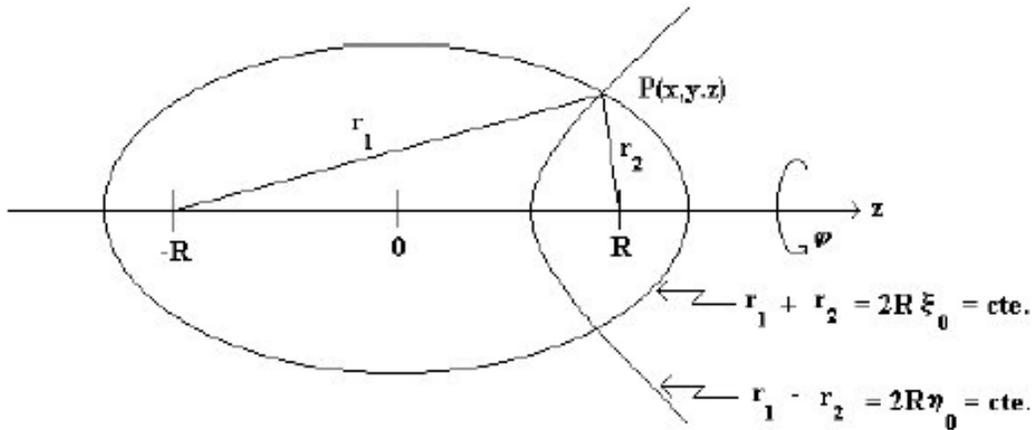


Figura1.2: Diagrama esquemático de las coordenadas esferoidales prolatas.

En estas coordenadas,

$$r_1 = R(\xi + \eta), \quad r_2 = R(\xi - \eta) \quad (1.2.16)$$

El operador laplaciano en estas coordenadas toma la forma:

$$\nabla^2 = \frac{1}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \quad (1.2.17)$$

y la diferencial de volumen es

$$dv = R^3(\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (1.2.18)$$

Las ecuaciones de transformación quedan

$$x = R(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi \quad (1.2.19)$$

$$y = R(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}} \sen \varphi \quad (1.2.20)$$

$$z = R\xi\eta \quad (1.2.21)$$

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

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1a}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1b}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2a}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2b}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2R} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.2.22)$$

donde r_{ia} y r_{ib} son los vectores de posición del electrón i al núcleo a y al núcleo b , respectivamente; $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ es el vector de posición del electrón 1 respecto al electrón 2 y $2R$ es la separación entre los dos núcleos.

El paso a unidades atómicas puede realizarse directamente de acuerdo con la regla nemotécnica siguiente: $\hbar = m_e = e = 1$, y la constante de fuerza $1/4\pi\epsilon_0 = 1$. En estas unidades la Ec. (1.2.22) queda

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{1}{2R} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.2.23)$$

Las unidades de longitud ahora están expresadas en términos del radio de Bohr^a ($a_0 \equiv 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2$) y las de energía en hartrees^b ($\epsilon \equiv \epsilon / (\hbar^2 / m_e a_0^2)$).

^a 1 radio de Bohr = 5.291772×10^{-11} m

^b 1 hartree = 4.359744×10^{-18} J = 27.21eV

II. Molécula de Hidrógeno libre

En este capítulo se describe, partiendo del modelo de ligadura de valencia, propuesto por W. Heitler y F. London en 1927 [17], cómo se construye la función de onda de prueba de la molécula de H_2 libre; con ella se calcula variacionalmente la energía del estado base del sistema y, finalmente, se obtiene la longitud de enlace de la molécula. Estas cantidades son comparadas con resultados numéricos existentes en la literatura y con valores experimentales [20].

La Figura 2.1 muestra un esquema de la molécula de hidrógeno libre.

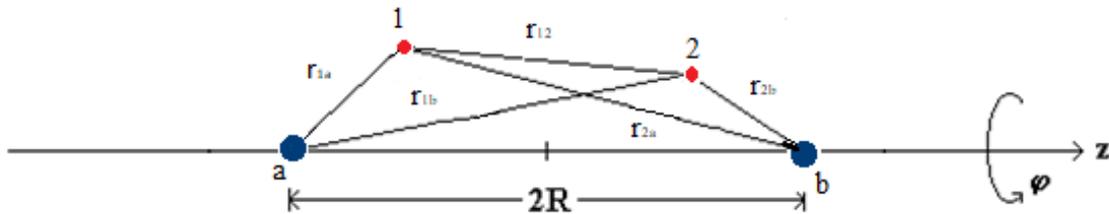


Figura 2.1: Esquema de la molécula de hidrógeno libre

Es importante mencionar que el abordar la solución de este problema permite tratar también los siguientes casos particulares:

- 1) Si se elimina uno de los electrones, describimos el ion de la molécula de hidrógeno.
- 2) Si se eliminan las interacciones con uno de los núcleos, se obtiene la descripción del átomo de helio.
- 3) Si se eliminan los dos núcleos y se cambia el signo de la interacción de los electrones, se puede describir un excitón de Wannier - Mott introduciendo las masas efectivas del electrón y del hueco y la constante dieléctrica correspondiente del semiconductor.

2.1 Función de onda de la molécula de Hidrógeno

Para la construcción de la función de onda de prueba, que representa el estado físico del sistema, se siguió la teoría de ligadura de valencia (propuesto por Heitler-London, 1927); en dicha teoría se modela a la molécula como una estructura formada por átomos independientes pero ligados, despreciando todas las interacciones excepto las que ligan a los electrones. En una molécula diatómica, las configuraciones que podrían formarse son: estructuras covalentes (cada núcleo ligado con un electrón) y estructuras iónicas (un núcleo con dos electrones y el otro núcleo sin electrones), pero la contribución de las estructuras iónicas es pequeña en el caso de la molécula de H_2 , por lo tanto, esta contribución se desprecia en la función de prueba.

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

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

El electrón 2 se encuentra ligado al núcleo a y el electrón 1 ligado al núcleo b . Este estado es descrito como $\psi_a(2)\psi_b(1)$.

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

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_a(2) \psi_b(1)] \quad (2.1.1)$$

Para el estado base de la molécula H_2 cada uno de los orbitales de valencia de la Ec. (2.1.1) se forma con el producto de los orbitales atómicos hidrogenoides siguientes:

$$\left. \begin{aligned} \psi_a(i) &= \sqrt{A}e^{-\alpha r_{ia}} \\ \psi_b(i) &= \sqrt{A}e^{-\alpha r_{ib}} \end{aligned} \right\} \quad (2.12)$$

donde,

A es la constante de normalización.

r_{ia}, r_{ib} son la distancia del electrón i al núcleo a y al núcleo b , respectivamente.

α es el parámetro variacional a optimizar.

Usando las coordenadas esféricas prolatas, Ecs. (1.2.16), tenemos que nuestra función de prueba queda:

$$\left. \begin{aligned} \psi_a(i) &= \sqrt{A}e^{-\alpha R(\xi_i + \eta_i)} \\ \psi_b(i) &= \sqrt{A}e^{-\alpha R(\xi_i - \eta_i)} \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

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

2.2 Cálculo variacional de la energía del estado base

Para el cálculo de la energía se requiere el hamiltoniano del sistema, el cual en la aproximación de Born-Oppenheimer y unidades atómicas queda

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.2.1)$$

donde cada uno de los términos que contiene el operador hamiltoniano están definidos de la siguiente manera

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 \quad \text{Energía cinética de los dos electrones.}$$

$$\hat{V}_{en} = -\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} \quad \text{Energía atractiva entre los electrones y los núcleos.}$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{r_{12}} \quad \text{Energía repulsiva entre electrones.}$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2R} \quad \text{Energía repulsiva entre los núcleos.}$$

La energía del sistema corresponde al valor esperado del hamiltoniano:

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{en} \rangle + \langle \hat{V}_{ee} \rangle + \langle \hat{V}_{nn} \rangle \quad (2.2.2)$$

donde para cualquier operador se tiene

$$\langle \hat{B} \rangle = \langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle = \int \Psi \hat{B} \Psi d\tau \quad (2.2.3)$$

A continuación, se presenta el cálculo del valor esperado de los distintos términos que forman el hamiltoniano de la molécula.

- **Constante de Normalización**

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

$$1 = \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.2.4)$$

Desarrollando

$$1 = \langle \Psi | \Psi \rangle = \frac{1}{2} [\langle \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2) | \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2) \rangle] \quad (2.2.5)$$

debido a que las coordenadas del electrón 1 son independientes de las del electrón 2 es posible separar las integrales en la forma siguiente

$$\begin{aligned} 1 = & \frac{1}{2} \langle \psi_a(1) | \psi_a(1) \rangle \langle \psi_b(2) | \psi_b(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_a(1) | \psi_b(1) \rangle \langle \psi_b(2) | \psi_a(2) \rangle \\ & + \frac{1}{2} \langle \psi_b(1) | \psi_a(1) \rangle \langle \psi_a(2) | \psi_b(2) \rangle \\ & + \frac{1}{2} \langle \psi_b(1) | \psi_b(1) \rangle \langle \psi_a(2) | \psi_a(2) \rangle \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

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

$$\langle \psi_a(1) | \psi_a(1) \rangle = \langle \psi_b(2) | \psi_b(2) \rangle = \langle \psi_b(1) | \psi_b(1) \rangle = \langle \psi_a(2) | \psi_a(2) \rangle \quad (2.2.7)$$

Usando la Ec. (2.2.7), el desarrollo puede escribirse como

$$1 = [\langle \psi_a | \psi_a \rangle]^2 + [\langle \psi_b | \psi_a \rangle]^2 \quad (2.2.8)$$

Denotamos a

$$I_1 = \frac{1}{A} \langle \psi_a | \psi_a \rangle \quad (2.2.9)$$

$$I_2 = \frac{1}{A} \langle \psi_b | \psi_a \rangle \quad (2.2.10)$$

Por lo tanto,

$$A^2 = \frac{1}{I_1^2 + I_2^2} \quad (2.2.11)$$

De forma explícita, tenemos que

$$I_1 = 2\pi R^3 \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\eta d\xi \quad (2.2.12)$$

$$I_2 = 2\pi R^3 \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\eta d\xi \quad (2.2.13)$$

- **Energía cinética**

El valor esperado de la energía cinética promedio del i-ésimo electrón es [20]

$$\langle \hat{T}_i \rangle = \langle \Psi | \hat{T}_i | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Psi \right\rangle = -\frac{1}{2} \alpha^2 + \alpha A^2 (I_1 I_3 + I_2 I_4) \quad (2.2.14)$$

pero como tenemos dos electrones entonces el valor esperado de la energía cinética total es

$$\langle \hat{T} \rangle = 2 \langle \hat{T}_i \rangle = -\alpha^2 + 2\alpha A^2 (I_1 I_3 + I_2 I_4) \quad (2.2.15)$$

donde

$$\begin{aligned} I_3 &= \frac{1}{A} \left\langle \psi_a(i) \left| \frac{1}{R(\xi + \eta)} \right| \psi_a(i) \right\rangle \\ &= \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{1}{R(\xi + \eta)} e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi \\ &= 2\pi R^2 \int_1^\infty \int_{-1}^1 (\xi + \eta) e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} d\eta d\xi \end{aligned} \quad (2.2.16)$$

$$\begin{aligned}
I_4 &= \frac{1}{A} \left\langle \psi_b(i) \left| \frac{1}{R(\xi + \eta)} \right| \psi_a(i) \right\rangle = \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{1}{R(\xi + \eta)} e^{-2\alpha R \xi} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi \\
&= 2\pi R^2 \int_1^\infty \int_{-1}^1 (\xi - \eta) e^{-2\alpha R \xi} d\eta d\xi \tag{2.2.17}
\end{aligned}$$

- **Energía Potencial Atractiva**

El valor esperado de la energía potencial atractiva es de la forma [20]

$$\begin{aligned}
\langle \hat{V}_{en} \rangle &= \langle \Psi | \hat{V}_{en} | \Psi \rangle = - \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} \right| \Psi \right\rangle \\
&= - \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} \right| \Psi \right\rangle \\
&= - \left\langle \Psi \left| \frac{1}{R(\xi_1 + \eta_1)} + \frac{1}{R(\xi_1 - \eta_1)} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \frac{1}{R(\xi_2 + \eta_2)} + \frac{1}{R(\xi_2 - \eta_2)} \right| \Psi \right\rangle \\
&= - \frac{2}{R} \left\langle \Psi \left| \frac{\xi_1}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \right| \Psi \right\rangle - \frac{2}{R} \left\langle \Psi \left| \frac{\xi_2}{\xi_2^2 - \eta_2^2} \right| \Psi \right\rangle \tag{2.2.18}
\end{aligned}$$

pero como Ψ es simétrica ante el intercambio de electrones entonces

$$\left\langle \Psi \left| \frac{\xi_1}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \right| \Psi \right\rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{\xi_2}{\xi_2^2 - \eta_2^2} \right| \Psi \right\rangle \tag{2.2.19}$$

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

$$\langle \hat{V}_{en} \rangle = - \frac{4}{R} \left\langle \Psi \left| \frac{\xi_1}{\xi_1^2 - \eta_1^2} \right| \Psi \right\rangle \tag{2.2.20}$$

Desarrollando la Ec. (2.2.20) se llega a

$$\langle \hat{V}_{en} \rangle = - \frac{4A^2}{R} [I_1 I_5 + I_2 I_6] \tag{2.2.21}$$

donde

$$\begin{aligned}
 I_5 &= \frac{1}{A} \left\langle \psi_a(i) \left| \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} \right| \psi_a(i) \right\rangle \\
 &= \int_0^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi \\
 &= 2\pi R^3 \int_0^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} \xi d\eta d\xi
 \end{aligned} \tag{2.2.22}$$

$$\begin{aligned}
 I_6 &= \frac{1}{A} \left\langle \psi_b(i) \left| \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} \right| \psi_a(i) \right\rangle \\
 &= \int_0^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} e^{-2\alpha R\xi} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\varphi d\eta d\xi \\
 &= 2\pi R^3 \int_0^\infty \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R\xi} \xi d\eta d\xi
 \end{aligned} \tag{2.2.23}$$

- **Energía Potencial Repulsiva entre Núcleos**

Como Ψ depende paramétricamente de R , entonces el valor esperado de la energía potencial repulsiva entre los dos núcleos es

$$\langle \hat{V}_{nn} \rangle = \langle \Psi | \hat{V}_{nn} | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{1}{2R} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2R} \langle \Psi | \Psi \rangle \tag{2.2.24}$$

Pero como $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ entonces

$$\langle \hat{V}_{nn} \rangle = \frac{1}{2R} \tag{2.2.25}$$

- **Energía Potencial Repulsiva entre Electrones**

El valor esperado de la energía potencial repulsiva entre los dos electrones es [20]

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{V}_{ee} \rangle &= \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle \\
 &= \left\langle \psi_a(1)\psi_a(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_b(2)\psi_b(2) \right\rangle + \left\langle \psi_a(1)\psi_b(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_a(2)\psi_b(2) \right\rangle \\
 &= \left\langle \psi_a^2(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_b^2(2) \right\rangle + \left\langle \psi_a(1)\psi_b(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_a(2)\psi_b(2) \right\rangle \quad (2.2.26)
 \end{aligned}$$

donde

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_{m=0}^{\infty} \epsilon_m i^m \left[\frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^2 \cos[m(\varphi_1 - \varphi_2)] \cdot P_l^m(\eta_1) P_l^m(\eta_2) f_l(\xi_1, \xi_2) \quad (2.2.27)$$

siendo ϵ_m el factor de Neumann

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

y

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

con $P_l^m(x)$ la función asociada de Legendre de primer tipo y $Q_l^m(x)$ la función de Legendre de segundo tipo [21].

Desarrollando la Ec. (2.2.26) se obtiene

$$\langle \hat{V}_{ee} \rangle = 4\pi^2 A^2 R^5 I_7 + \frac{16}{9} \pi^2 A^2 R^5 I_8 \quad (2.2.28)$$

donde

$$I_7 = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(-1)^l \cdot \int_1^{\infty} \int_1^{\infty} e^{-2\alpha R \xi_1} e^{-2\alpha R \xi_2} f_l(\xi_1, \xi_2) \cdot [\mu_0^2 \xi_1^2 \xi_2^2 - \mu_0 \mu_2 (\xi_1^2 + \xi_2^2) + \mu_2^2] d\xi_1 d\xi_2 \quad (2.2.29)$$

$$I_8 = \int_1^{\infty} \int_1^{\infty} e^{-2\alpha R \xi_1} e^{-2\alpha R \xi_2} f_0(\xi_1, \xi_2) \cdot [9\xi_1^2 \xi_2^2 - 3(\xi_1^2 + \xi_2^2) + 1] d\xi_1 d\xi_2 + \frac{4}{5} \int_1^{\infty} \int_1^{\infty} e^{-2\alpha R \xi_1} e^{-2\alpha R \xi_2} f_2(\xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2 \quad (2.2.30)$$

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

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por la aplicación del método variacional directo para calcular la energía del estado base de la molécula de hidrógeno libre.

En la Figura 4.1 se muestra la curva de energía del estado base de la molécula de hidrógeno libre como una función de la distancia internuclear, $2R$. Nótese que para valores de $2R$ cercanos a cero la energía del sistema es muy grande debido a la alta repulsión entre los núcleos, por el contrario, si $2R$ aumenta la energía decrece hasta llegar a un mínimo, que corresponde a la longitud de enlace de la molécula, y después crece de nuevo suavemente hasta obtenerse la energía total de los dos átomos de hidrógeno separados. En unidades atómicas, la energía del estado base de un átomo de hidrógeno es -0.5 hartree, por lo que la suma de las energías de los dos átomos separados es -1.0 hartree.

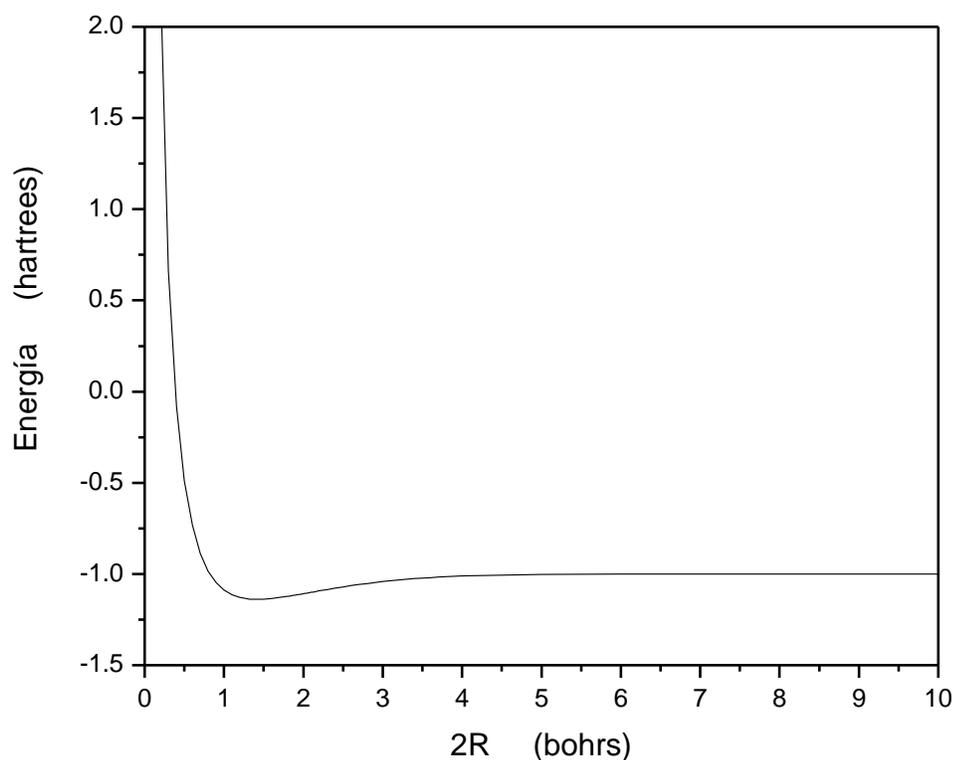


Figura 4.1: Energía del estado base de la molécula de hidrógeno libre.

La Tabla 4.1 contiene la longitud de enlace de equilibrio, $2R_e$, y la correspondiente energía mínima, E_e , para la molécula de hidrógeno libre. Se hace una comparación con los resultados obtenidos por otros autores. LeSar y Herschbach [12] usaron una función variacional con 6 parámetros variacionales; Pang [14] usó el método de Monte Carlo cuántico con una función variacional de 1 parámetro, cabe mencionar que este método arroja los resultados más precisos, pero el costo computacional es muy alto; Colín y Cruz [16] usaron una función variacional con 3 parámetros variacionales. En este trabajo se requirió de un solo parámetro variacional. La energía estimada por este método difiere por alrededor del 3% por arriba del resultado más preciso obtenido por Pang y es mejor que el resultado obtenido por Colín y Cruz que está por arriba alrededor del 4%. El resultado de Lesar y Herschbach está alrededor de 2% por arriba del de Pang.

| Longitud de enlace $2R_e$ | | | | Energía mínima E_e | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|----------------------|---------|---------|---------|
| Esta tesis | [12] | [14] | [16] | Esta tesis | [12] | [14] | [16] |
| 1.414 | 1.403 | 1.401 | 1.388 | -1.1391 | -1.1716 | -1.1746 | -1.1332 |

Tabla 4.1: Longitud de enlace y energía del estado base de la molécula de hidrógeno libre. Se compara con los resultados obtenidos por LeSar y Herschbach [12], Pang [14] y con los de Colín y Cruz [16].

El valor experimental de la distancia internuclear de equilibrio, R (la longitud de enlace) es:

$$R = 0.74 \text{ \AA} \approx 1.4 \text{ bohrs}$$

La energía de disociación, D , de la molécula de hidrógeno es el trabajo necesario para separar la molécula en sus átomos constituyentes y se obtiene tomando la diferencia entre la energía de los dos átomos separados y la energía mínima. El valor experimental es:

$$D = E(2H) - E_e = 4.75 \text{ eV} = 458 \text{ kJ/mol} \approx 0.1746 \text{ hartrees}$$

III. Molécula de Hidrógeno confinada dentro de una cavidad esferoidal prolata con potencial finito.

El almacenamiento de hidrógeno en el interior de nanocápsulas involucra aplicar trabajo. Éste se puede calcular si sabemos la diferencia entre el estado base de la molécula confinada menos el de la molécula libre. Por esta razón, en este capítulo usaremos nuevamente el modelo de ligadura de valencia, descrito en el Capítulo II, para construir una función de onda de prueba variacional para la molécula de hidrógeno H_2 confinada en una cavidad esferoidal prolata de paredes penetrables. Con esta función de onda se realiza una estimación de la energía del estado base y de la longitud de enlace; luego, se calcula la presión debida al confinamiento y la dependencia de la longitud de enlace de la molécula como una función de dicha presión.

Para confinar a la molécula se le impone un potencial de escalón esferoidal de la forma

$$V_c = \begin{cases} 0, & \xi_1 < \xi_0, \quad \xi_2 < \xi_0 \\ V_0, & \xi_1 \geq \xi_0, \quad \xi_2 \geq \xi_0 \end{cases} \quad (3.1)$$

El cual puede considerarse como una cavidad esferoidal prolata con pared penetrable, definida por ξ_0 , de tal manera que el eje mayor del esferoide, $2R\xi_0$, coincide con el eje z y los focos del esferoide, localizados en $\pm R$, coinciden con los núcleos. El efecto de la pared sobre la molécula se toma en cuenta, en promedio, a través del potencial de confinamiento V_0 .

La Figura 3.1 muestra un esquema de la molécula de hidrogeno confinada en una cavidad esferoidal prolata con un potencial finito.

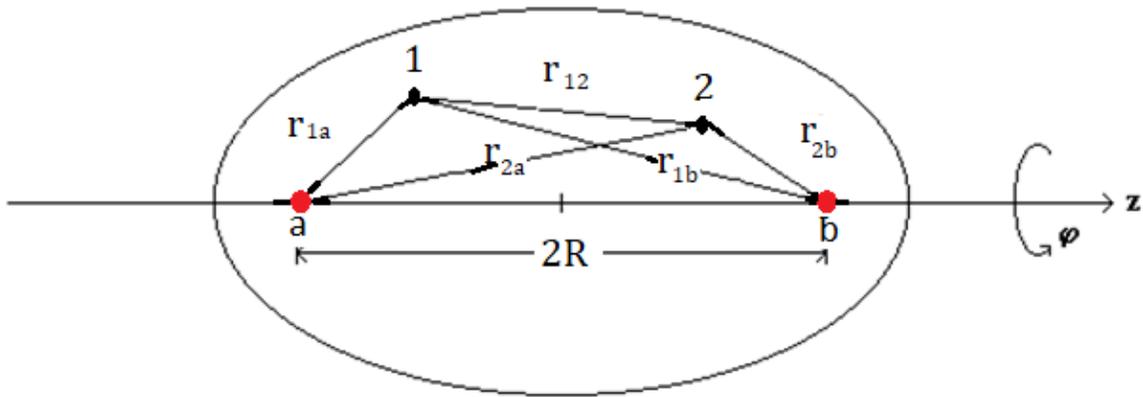


Figura 3.1: Esquema de la molécula de hidrógeno confinada con potencial finito.

El sistema de coordenadas que resulta compatible con la forma del potencial de confinamiento es el de las coordenadas esferoidales prolatas definidas en la Sección 1.2 y que reescribimos a continuación

$$\xi = \frac{r + r'}{2R}, \quad \eta = \frac{r - r'}{2R}, \quad \varphi = \varphi \quad (3.2)$$

donde r y r' son las distancias desde cualquier punto a los focos del esferoide. En estas coordenadas,

$$\{\xi = \xi_0, \quad -1 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi\}, \quad (3.3)$$

define un elipsoide de revolución alrededor del eje z , mientras que

$$\{1 \leq \xi \leq \infty, \quad \eta = \eta_0, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi\}, \quad (3.4)$$

define un hiperboloide de revolución alrededor del eje z . En ambos casos $2R$ es la distancia interfocal y φ el ángulo azimutal usual.

3.1 Función de onda de la molécula de Hidrógeno confinada

Debido a que el potencial de confinamiento no cambia la forma de las interacciones que se dan en la molécula, la función de prueba que se propone como solución, tanto para la región interior como para la región exterior de la cavidad, es una función simétrica de las coordenadas, construida con la suma de los orbitales de valencia

$$\left. \begin{aligned} \psi_S^{int} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_A(1) \phi_B(2) + \phi_A(2) \phi_B(1)] \\ \psi_S^{ext} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_A(1) \chi_B(2) + \chi_A(2) \chi_B(1)] \end{aligned} \right\} \quad (3.1.1)$$

Los números 1 y 2 en los argumentos de las funciones de onda permiten distinguir las coordenadas de los dos electrones; ψ_S^{int} y ψ_S^{ext} , denotan las funciones interna y externa, respectivamente.

De acuerdo con la teoría de ligadura de valencia, expuesta en la Sección 2.1, las funciones de onda de prueba propuestas para describir el estado base de la molécula de H_2 con los electrones orbitales, toman la forma

$$\left. \begin{aligned} \phi_A(i) &= \sqrt{A} e^{-\alpha R(\xi_i + \eta_i)} (\xi_0 - \alpha \xi_i) \\ \phi_B(i) &= \sqrt{A} e^{-\alpha R(\xi_i - \eta_i)} (\xi_0 - \alpha \xi_i) \\ \chi_A(i) &= \sqrt{B} e^{-\beta R \xi_i} e^{-\alpha R \eta_i} \\ \chi_B(i) &= \sqrt{B} e^{-\beta R \xi_i} e^{\alpha R \eta_i} \end{aligned} \right\} i = 1, 2 \quad (3.1.2)$$

Cada una de las funciones de prueba en la región interior está formada por un producto de una función hidrogenoide con una función auxiliar de corte suavizada que contiene un parámetro variacional, las cuales tienen un contorno similar al de la pared de la cavidad de confinamiento y permite que la función de onda de prueba satisfaga las condiciones en la frontera. Las funciones de prueba para la región exterior decaen exponencialmente con la distancia.

Las condiciones en la frontera que deben cumplir las funciones variacionales son

$$\left. \begin{aligned} \psi_S^{int}(\xi_1, \xi_2 = \xi_0) &= \psi_S^{ext}(\xi_1, \xi_2 = \xi_0) \\ \frac{1}{\psi_S^{int}} \frac{\partial \psi_S^{int}}{\partial \xi_i} \Big|_{\xi_1 = \xi_2 = \xi_0} &= \frac{1}{\psi_S^{ext}} \frac{\partial \psi_S^{ext}}{\partial \xi_i} \Big|_{\xi_1 = \xi_2 = \xi_0} \end{aligned} \right\} \quad (3.1.3)$$

3.2 Cálculo variacional de la energía del estado base

El hamiltoniano es análogo al de la molécula de hidrógeno libre, solamente que ahora tenemos que considerar el potencial bajo el cual está confinada la molécula, tal que el hamiltoniano queda modificado de la siguiente manera

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

- **Constante de normalización**

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

$$\int_{int} |\psi_S^{int}|^2 d\tau_1 d\tau_2 + \int_{ext} |\psi_S^{ext}|^2 d\tau_1 d\tau_2 = 1 \quad (3.2.2)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int [\phi_A^2(1)\phi_B^2(2) + 2\phi_A(1)\phi_B(2)\phi_A(2)\phi_B(1) + \phi_A^2(2)\phi_B^2(1)] d\tau_1 d\tau_2 \\ & + \frac{1}{2} \int [\chi_A^2(1)\chi_B^2(2) + 2\chi_A(1)\chi_B(2)\chi_A(2)\chi_B(2) + \chi_A^2(2)\chi_B^2(1)] d\tau_1 d\tau_2 \\ & = 1 \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

pero

$$\begin{aligned}
& \int \phi_A^2(1)\phi_B^2(2)d\tau_1d\tau_2 \\
&= \int \phi_A^2(1)d\tau_1 \int \phi_B^2(2)d\tau_2 \\
&= \int \phi_A^2(2)d\tau_2 \int \phi_B^2(1)d\tau_1 \\
&= \int \phi_A^2(2)\phi_B^2(1)d\tau_1d\tau_2 = \left[\int \phi_A^2(i)d\tau_i \right]^2 = \left[\int \phi_B^2(i)d\tau_i \right]^2 \quad (3.2.4)
\end{aligned}$$

De la misma manera

$$\int \chi_A^2(1)\chi_B^2(2)d\tau_1d\tau_2 = \int \chi_A^2(2)\chi_B^2(1)d\tau_1d\tau_2 = \left[\int \chi_A^2(i)d\tau_i \right]^2 = \left[\int \chi_B^2(i)d\tau_i \right]^2 \quad (3.2.5)$$

Además,

$$\begin{aligned}
& \int \phi_A(1)\phi_B(2)\phi_A(2)\phi_B(1)d\tau_1d\tau_2 \\
&= \int \phi_A(1)\phi_B(1)d\tau_1 \int \phi_A(2)\phi_B(2)d\tau_2 = \left[\int \phi_A(i)\phi_B(i)d\tau_i \right]^2 \quad (3.2.6)
\end{aligned}$$

entonces

$$\begin{aligned}
& \int |\psi_S^{int}|^2 d\tau_1d\tau_2 + \int |\psi_S^{ext}|^2 d\tau_1d\tau_2 \\
&= \frac{1}{2} \left\{ 2 \left[\int \phi_A^2(i)d\tau_i \right]^2 + 2 \left[\int \phi_A(i)\phi_B(i)d\tau_i \right]^2 \right\} \\
&+ \frac{1}{2} \left\{ 2 \left[\int \chi_A^2(i)d\tau_i \right]^2 + 2 \left[\int \chi_B^2(i)d\tau_i \right]^2 \right\} = 1 \quad (3.2.7)
\end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\left[\int \phi_A^2(i)d\tau_i \right]^2 + \left[\int \phi_A(i)\phi_B(i)d\tau_i \right]^2 + \left[\int \chi_A^2(i)d\tau_i \right]^2 + \left[\int \chi_A(i)\chi_B(i)d\tau_i \right]^2 = 1 \quad (3.2.8)$$

$$A^2[I_{N1}]^2 + A^2[I'_{N1}]^2 + B^2[I_{N2}]^2 + B^2[I'_{N2}]^2 = 1 \quad (3.2.9)$$

Reacomodando,

$$A^2[I_{N1}^2 + I'_{N1}{}^2] + B^2[I_{N2}^2 + I'_{N2}{}^2] = 1 \quad (3.2.10)$$

donde

$$\begin{aligned} I_{N1} &= \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi_0 - \alpha\xi)^2 R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \\ &= 2\pi R^3 \int_{-1}^1 \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi_0 - \alpha\xi)^2 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \end{aligned} \quad (3.2.11)$$

$$I'_{N1} = 2\pi R^3 \int_{-1}^1 \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R\xi} (\xi_0 - \alpha\xi)^2 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \quad (3.2.12)$$

$$I_{N2} = 2\pi R^3 \int_{-1}^1 \int_{\xi_0}^{\infty} e^{-2\beta R\xi} e^{-2\alpha R\eta} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \quad (3.2.13)$$

$$I'_{N2} = 2\pi R^3 \int_{-1}^1 \int_{\xi_0}^{\infty} e^{-2\beta R\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \quad (3.2.14)$$

- **Aplicación de las condiciones en la frontera**

Aplicando la primera de las condiciones en la frontera de la Ec. (3.1.3) en las funciones dadas en la Ec. (3.1.1), reescritas en términos de las funciones de prueba, Ec. (3.1.2), en la forma

$$\begin{aligned} \Psi_S^{int} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ A e^{-\alpha R(\xi_1+\eta_1)} (\xi_0 - \alpha\xi_1) e^{-\alpha R(\xi_2-\eta_2)} (\xi_0 - \alpha\xi_2) \\ &\quad + A e^{-\alpha R(\xi_2+\eta_2)} (\xi_0 - \alpha\xi_2) e^{-\alpha R(\xi_1-\eta_1)} (\xi_0 - \alpha\xi_1) \} \end{aligned} \quad (3.2.15)$$

$$\Psi_S^{int} = \frac{A}{\sqrt{2}} (\xi_0 - \alpha\xi_1)(\xi_0 - \alpha\xi_2) e^{-\alpha R(\xi_1 + \xi_2)} [e^{-\alpha R(\eta_1 - \eta_2)} + e^{-\alpha R(\eta_2 - \eta_1)}] \quad (3.2.16)$$

$$\Psi_S^{ext} = \frac{B}{\sqrt{2}} e^{-\beta R(\xi_1 + \xi_2)} [e^{-\alpha R(\eta_1 - \eta_2)} + e^{-\alpha R(\eta_2 - \eta_1)}] \quad (3.2.17)$$

Tenemos que en $\xi = \xi_0$:

$$\begin{aligned} \frac{A}{\sqrt{2}} (\xi_0 - \alpha\xi_0)^2 e^{-2\alpha R\xi_0} [e^{-\alpha R(\eta_1 - \eta_2)} + e^{-\alpha R(\eta_2 - \eta_1)}] \\ = \frac{B}{\sqrt{2}} e^{-2\beta R\xi_0} [e^{-\alpha R(\eta_1 - \eta_2)} + e^{-\alpha R(\eta_2 - \eta_1)}] \end{aligned} \quad (3.2.18)$$

por lo tanto,

$$B = A(1 - \alpha)^2 \xi_0^2 e^{-2R\xi_0(\alpha - \beta)} \quad (3.2.19)$$

o bien

$$B^2 = A^2(1 - \alpha)^4 \xi_0^4 e^{-4R\xi_0(\alpha - \beta)} \quad (3.2.20)$$

Este resultado indica que sólo se requiere el cálculo de una constante de normalización.

Aplicando la segunda de las condiciones en la frontera de la Ec. (3.1.3)

$$\frac{1}{\Psi_S^{int}} \frac{\partial \Psi_S^{int}}{\partial \xi_1} = \frac{1}{\Psi_S^{int}} \left[-\frac{\alpha}{(\xi_0 - \alpha\xi_1)} \Psi_S^{int} - \alpha R \Psi_S^{int} \right] = -\frac{\alpha}{(\xi_0 - \alpha\xi_1)} - \alpha R \quad (3.2.21)$$

$$\frac{1}{\Psi_S^{ext}} \frac{\partial \Psi_S^{ext}}{\partial \xi_1} = \frac{1}{\Psi_S^{ext}} [-\beta R \Psi_S^{ext}] = -\beta R \quad (3.2.22)$$

Tenemos en $\xi = \xi_0$:

$$-\frac{\alpha}{(\xi_0 - \alpha\xi_0)} - \alpha R = -\beta R \quad (3.2.23)$$

por lo tanto,

$$\beta = \alpha + \frac{\alpha}{(1 - \alpha)R\xi_0} \quad (3.2.24)$$

Este resultado indica que sólo es necesario minimizar con respecto a un parámetro variacional.

Sustituyendo la Ec. (3.2.24) en la Ec. (3.2.19) queda

$$B = A(1 - \alpha)^2 \xi_0^2 e^{-2R\xi_0 \left(\alpha - \alpha \frac{\alpha}{(1 - \alpha)R\xi_0} \right)} \quad (3.2.25)$$

$$B = A(1 - \alpha)^2 \xi_0^2 e^{\left(\frac{2\alpha}{1 - \alpha} \right)} = Af \quad (3.2.26)$$

donde se ha definido $f = (1 - \alpha)^2 \xi_0^2 e^{\left(\frac{2\alpha}{1 - \alpha} \right)}$.

La ecuación (3.2.20) queda

$$B^2 = A^2(1 - \alpha)^4 \xi_0^4 e^{\left(\frac{4\alpha}{1 - \alpha} \right)} \quad (3.2.27)$$

- **Energía Cinética interna y externa**

Se realiza ahora el cálculo de la energía cinética interna de la molécula de hidrógeno confinada en una caja esférica prolata bajo un potencial finito.

$$\hat{T}^{int} \Psi_S^{int} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_S^{int} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \phi_B(j) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \phi_A(i) \right) + \phi_A(j) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \phi_B(i) \right) \right\} \quad (3.2.28)$$

Con el operador laplaciano dado por:

$$\nabla^2 \equiv \frac{1}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \quad (3.2.29)$$

El valor esperado del operador de energía cinética interna es

$$\begin{aligned} \langle \hat{T}^{int} \rangle &= \langle \Psi_S^{int} | \hat{T}_i^{int} | \Psi_S^{int} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \langle \phi_B(j) | \phi_B(j) \rangle \langle \phi_A(i) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_A(i) \rangle \right. \\ &\quad + \langle \phi_B(j) | \phi_A(j) \rangle \langle \phi_A(i) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_B(i) \rangle \\ &\quad + \langle \phi_A(j) | \phi_B(j) \rangle \langle \phi_B(i) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_A(i) \rangle \\ &\quad \left. + \langle \phi_A(j) | \phi_A(j) \rangle \langle \phi_B(i) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_B(i) \rangle \right\} \end{aligned} \quad (3.2.30)$$

por lo tanto,

$$\langle \hat{T}_i^{int} \rangle = A \left\{ I_{N1} \langle \phi_A(i) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_A(i) \rangle + I'_{N1} \langle \phi_B(i) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_A(i) \rangle \right\} \quad (3.2.31)$$

donde las integrales I_{N1} e I'_{N1} están dadas por las Ecs. (3.2.11) y (3.2.12), y son

$$I_{N1} = 2\pi R^3 \int_{-1}^1 \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi_0 - \alpha\xi)^2 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta$$

$$I'_{N1} = 2\pi R^3 \int_{-1}^1 \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R\xi} (\xi_0 - \alpha\xi)^2 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta$$

Debido a que son dos electrones interactuando con los núcleos, entonces la energía cinética total interna es

$$\hat{T}_{tot}^{int} = 2\langle \hat{T}_i^{int} \rangle \quad (3.2.32)$$

El cálculo de la energía cinética externa de la molécula de hidrógeno confinada en una caja esferoidal prolata bajo un potencial finito conduce a:

$$\begin{aligned} \langle \hat{T}_i^{ext} \rangle &= \langle \Psi_S^{ext} | \hat{T}_i^{ext} | \Psi_S^{ext} \rangle \\ &= B \left\{ I_{N2} \left\langle \chi_A(i) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \chi_A(i) \right\rangle + I'_{N2} \left\langle \chi_B(i) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \chi_A(i) \right\rangle \right\} \end{aligned} \quad (3.2.33)$$

Donde I_{N2} e I'_{N2} están definidas por las Ecs. (3.2.13) y (3.2.14), y son

$$I_{N2} = 2\pi R^3 \int_{-1}^1 \int_{\xi_0}^{\infty} e^{-2\beta R\xi} e^{-2\alpha R\eta} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta$$

$$I'_{N2} = 2\pi R^3 \int_{-1}^1 \int_{\xi_0}^{\infty} e^{-2\beta R\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta$$

Debido a que son dos electrones interactuando con los núcleos, entonces la energía cinética total externa es

$$\langle \hat{T}_{tot}^{ext} \rangle = 2\langle \hat{T}_i^{ext} \rangle \quad (3.2.34)$$

- **Energía Potencial interna y externa**

El cálculo de la energía potencial interna de la molécula de hidrógeno confinada en una cavidad esferoidal prolata bajo un potencial finito se realiza con

$$\langle \hat{V}_a^{int} \rangle = \left\langle \psi_S^{int} \left| \frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2B}} \right| \psi_S^{int} \right\rangle = -\frac{4A}{R} \{I_{N1}I_A + I'_{N1}I_{AB}\} \quad (3.2.35)$$

donde

$$I_A = 2\pi R^3 \int_{-1}^1 \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi_0 - \alpha\xi)^2 \xi d\xi d\eta \quad (3.2.36)$$

$$I_{AB} = 4\pi R^3 A \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R\xi} (\xi_0 - \alpha\xi)^2 \xi d\xi \quad (3.2.37)$$

De forma análoga, el cálculo de la energía potencial externa de la molécula de hidrógeno confinada en una cavidad esferoidal prolata bajo un potencial finito queda

$$\langle \hat{V}_a^{ext} \rangle = \left\langle \psi_S^{ext} \left| \frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2B}} \right| \psi_S^{ext} \right\rangle = -\frac{4B}{R} \{I_{N2}I'_A + I'_{N2}I'_{AB}\} \quad (3.2.38)$$

donde

$$I'_A = 2\pi R^3 B \int_{-1}^1 \int_{\xi_0}^{\infty} e^{-2\beta R\xi} e^{-2\alpha R\eta} \xi d\xi d\eta \quad (3.2.39)$$

$$I'_{AB} = 4\pi R^3 B \int_{\xi_0}^{\infty} e^{-2\beta R\xi} \xi d\xi \quad (3.2.40)$$

- **Energía Potencial Repulsiva entre electrones, interna y externa**

El potencial repulsivo electrón-electrón puede escribirse en estas coordenadas como un desarrollo en serie de productos de polinomios asociados de Legendre, $P_l^m(n_i)$.

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{V}_{12}^{int} \rangle &= \langle \Psi_S^{int} | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_S^{int} \rangle \\
 &= \int \frac{\phi_A^2(1)\phi_B^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
 &+ \int \frac{\phi_A(1)\phi_B(2)\phi_A(2)\phi_B(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2
 \end{aligned} \tag{3.2.41}$$

Con

$$\begin{aligned}
 &\int \frac{\phi_A^2(1)\phi_B^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
 &= (2\pi)^2 R^5 A^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(-1)^l \\
 &\cdot \int_1^{\xi_0} \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R \xi_1} e^{-2\alpha R \xi_2} (\xi_0 - \alpha \xi_1)^2 (\xi_0 - \alpha \xi_2)^2 f_l(\xi_1, \xi_2) \\
 &\cdot [M_0^2 \xi_1^2 \xi_2^2 - M_0 M_2 (\xi_1^2 + \xi_2^2) + M_2^2] d\xi_1 d\xi_2
 \end{aligned} \tag{3.2.42}$$

donde

$$M_0 = 2i^l j_l(i2\alpha R) \quad (3.2.43)$$

$$\begin{aligned} M_2 &= \int_{-1}^1 \eta^2 e^{-2\alpha R \eta} P_l(\eta) d\eta \\ &= 2 \left[\frac{(l+1)(l+2)}{(2l+1)(2l+3)} i^{l+2} j_{l+2}(i2\alpha R) + \frac{(2l^2+2l-1)}{(2l-1)(2l+3)} i^l j_l(i2\alpha R) \right. \\ &\quad \left. + \frac{l(l-1)}{(2l-1)(2l+1)} i^{l-2} j_{l-2}(i2\alpha R) \right] \end{aligned} \quad (3.2.44)$$

Con $j_l(x)$ la función esférica de Bessel de orden l [22, 23].

y

$$\begin{aligned} &\int \frac{\phi_A(1)\phi_B(2)\phi_A(2)\phi_B(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{4}{9} (2\pi)^2 R^5 A^2 \\ &\cdot \left[\int_1^{\xi_0} \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R \xi_1} e^{-2\alpha R \xi_2} (\xi_0 - \alpha \xi_1)^2 (\xi_0 - \alpha \xi_2)^2 f_0(\xi_1, \xi_2) \right. \\ &\cdot (9\xi_1^2 \xi_2^2 - 3(\xi_1^2 + \xi_2^2) + 1) d\xi_1 d\xi_2 \\ &+ \frac{4}{5} \int_1^{\xi_0} \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R \xi_1} e^{-2\alpha R \xi_2} (\xi_0 - \alpha \xi_1)^2 (\xi_0 \\ &\left. - \alpha \xi_2)^2 f_2(\xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2 \right] \end{aligned} \quad (3.2.45)$$

además

$$f_l(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} P_l(\xi_2) Q_l(\xi_1) & \xi_1 > \xi_2 \\ P_l(\xi_1) Q_l(\xi_2) & \xi_2 > \xi_1 \end{cases} \quad (3.2.46)$$

$P_l(\xi_i) Q_l(\xi_i)$ son los polinomios de Legendre de primer y segundo tipo.

El cálculo de la energía potencial repulsiva entre electrones externa, de la molécula de hidrógeno confinada en una cavidad esferoidal prolata bajo un potencial finito queda

$$\begin{aligned} \langle \hat{V}_{12}^{ext} \rangle &= \left\langle \Psi_S^{ext} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_S^{ext} \right\rangle \\ &= \int \frac{\chi_A^2(1)\chi_B^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \frac{\chi_A(1)\chi_B(2)\chi(2)\chi_B(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (3.2.47)$$

con

$$\begin{aligned} &\int \frac{\chi_A^2(1)\chi_B^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= (2\pi)^2 R^5 B^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(-1)^l \\ &\cdot \int_{\xi_0}^{\infty} \int_{\xi_0}^{\infty} e^{-2\beta R \xi_1} e^{-2\beta R \xi_2} f_l(\xi_1, \xi_2) \\ &\cdot [M_0^2 \xi_1^2 \xi_2^2 - M_0 M_2 (\xi_1^2 + \xi_2^2) + M_2^2] d\xi_1 d\xi_2 \end{aligned} \quad (3.2.48)$$

y

$$\begin{aligned} &\int \frac{\chi_A(1)\chi_B(2)\chi_A(2)\chi_B(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{4}{9} (2\pi)^2 R^5 B^2 \\ &\cdot \left[\int_{\xi_0}^{\infty} \int_{\xi_0}^{\infty} e^{-2\beta R \xi_1} e^{-2\beta R \xi_2} f_0(\xi_1, \xi_2) \cdot (9\xi_1^2 \xi_2^2 - 3(\xi_1^2 + \xi_2^2) + 1) d\xi_1 d\xi_2 \right. \\ &\left. + \frac{4}{5} \int_{\xi_0}^{\infty} \int_{\xi_0}^{\infty} e^{-2\beta R \xi_1} e^{-2\beta R \xi_2} f_2(\xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2 \right] \end{aligned} \quad (3.2.49)$$

- **Energía potencial repulsiva entre núcleos.**

$$\langle \bar{V}_{NN} \rangle = \frac{1}{2R} A^2 (I_{N1}^2 + I'_{N1}^2) \quad (3.2.50)$$

- **Potencial de Escalón**

En términos prácticos, un mecanismo de confinamiento no puede soportar presiones infinitas. Por esa razón, se requiere un modelo de paredes penetrables.

El efecto promedio del potencial de confinamiento externo, V_c , lo podemos calcular de la siguiente manera

$$\langle \hat{V}_0^{ext} \rangle = \langle \Psi_S^{ext} | \hat{V}_0 | \Psi_S^{ext} \rangle = V_0 \langle \Psi_S^{ext} | \Psi_S^{ext} \rangle = V_0 B^2 [I_{N2}^2 + I'_{N2}^2] \quad (3.2.51)$$

donde la constante B está dada por la Ec. (3.2.26) e I_{N2}^2, I'_{N2}^2 por las Ecs. (3.2.13) y (3.2.14).

- **Energía del Estado Base**

El valor esperado del hamiltoniano usado para estimar la energía del estado base se obtuvo sumando todas las contribuciones presentes en la molécula de hidrógeno, incluyendo el potencial externo de confinamiento. Para realizar el cálculo de cada una de las integrales que contienen estas contribuciones se desarrolló un programa usando el software Mathematica; se realizó el proceso de minimización del valor esperado de hamiltoniano con respecto al parámetro variacional α , manteniendo fijo el valor del semieje mayor, $R\xi_0$, para una colección de valores de la distancia focal, R , así como también para distintos valores del potencial de confinamiento V_0 .

La energía calculada corresponde al valor esperado del hamiltoniano de la molécula de hidrógeno

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T}_i^{int} \rangle + \langle \hat{T}_i^{ext} \rangle + \langle \hat{V}_a^{int} \rangle + \langle \hat{V}_a^{ext} \rangle + \langle \hat{V}_{12}^{int} \rangle + \langle \hat{V}_{12}^{ext} \rangle + \langle \bar{V}_{NN} \rangle + \langle \hat{V}_0^{ext} \rangle \quad (3.2.52)$$

3.3 Presión y longitud de enlace.

La energía variacional obtenida y las funciones de onda de prueba nos permiten calcular algunas de las propiedades de la molécula confinada como, por ejemplo, la presión y la longitud de enlace como función de ésta.

La presión promedio ejercida por la frontera sobre la molécula está dada por

$$P = -\frac{dE}{dV} = -\frac{1}{(4/3)\pi(R\xi_0)^2(3 - 1/\xi_0^2)} \frac{dE}{d(R\xi_0)} \quad (3.3.1)$$

donde $V = (4/3)\pi(R\xi_0)^3(1 - 1/\xi_0^2)$ es el volumen de la cavidad esferoidal y E es la energía total del estado base de la molécula.

La distancia internuclear de equilibrio de la molécula (denominada longitud de enlace) se obtiene del mínimo de las curvas de energía en las gráficas E vs R calculadas para cada valor fijo del semieje mayor del esferoide, $R\xi_0$. La longitud de enlace obtenida en cada caso, se puede entonces estimar como una función de la presión.

IV. Resultados y Conclusiones

4.1 Resultados.

Con el propósito de tener valores de referencia, se presentan los resultados obtenidos para la energía del estado base de la molécula de hidrógeno encerrada dentro de una cavidad esferoidal con paredes impenetrables, considerando el caso límite $V_0 \rightarrow \infty$.

En la Figura 4.2 se muestran las curvas de energía del estado base de la molécula de hidrógeno confinada como una función de la mitad de la distancia internuclear R (que coincide con la distancia focal) para varios tamaños de la cavidad designados por el semieje mayor, $R\xi_0$. A medida que $R\xi_0$ decrece, el valor de la longitud de enlace de equilibrio, $2R_e$, correspondiente a la energía mínima, decrece; mientras que la energía E_e en el mínimo y la curvatura se incrementan marcadamente. Esto es consecuencia de la proximidad de la pared de la cavidad a la molécula.

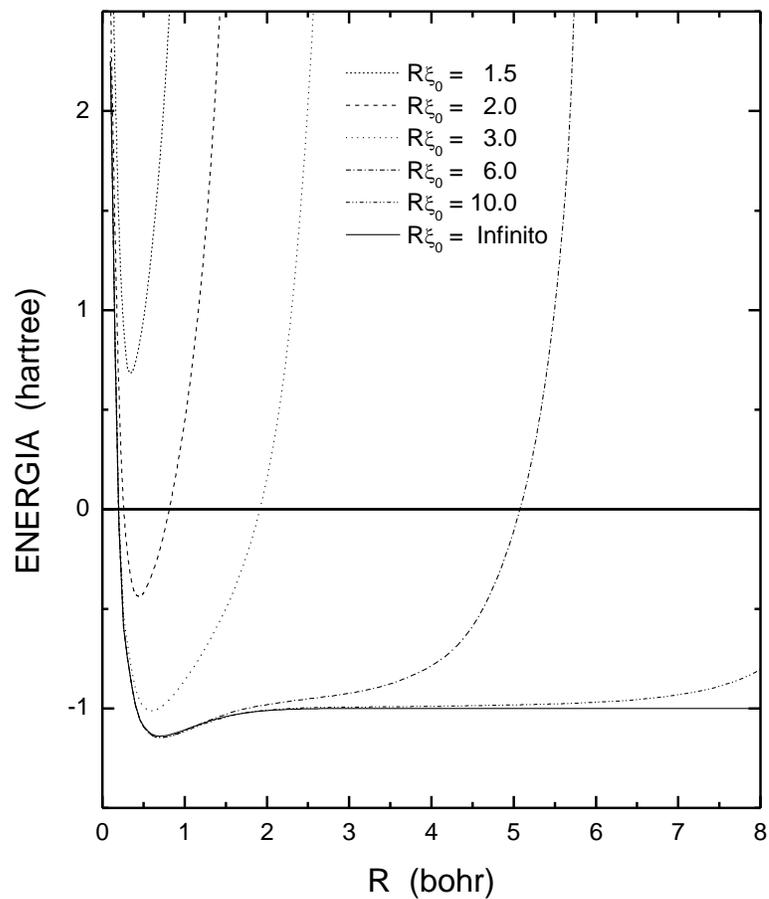


Figura 4.2: Energía del estado base de la molécula de hidrógeno confinada en función de la distancia focal R de la cavidad esferoidal con paredes impenetrables, para diferentes valores del semieje mayor, $R\xi_0$.

La Tabla 4.2 contiene la longitud de enlace de equilibrio, $2R_e$, y la correspondiente energía mínima, E_e , como función de eje mayor, $2R\xi_0$, para la molécula de hidrógeno confinada. Se hace una comparación con los resultados obtenidos por otros autores. LeSar y Herschbach [12] usaron una función variacional con 6 parámetros variacionales, Pang [14] usó el método de Monte Carlo cuántico con una función variacional de 1 parámetro, y Colín y Cruz [16] usaron una función variacional con 3 parámetros variacionales. En este trabajo se requirió de un solo parámetro variacional.

| $2R\xi_0$ | $2Re$ | | | | Ee | | | |
|-----------|-------------------------|-------|--------|-------|-------------------------|---------|---------|---------|
| | Esta tesis y en [20] | [12] | [14] | [16] | Esta tesis y en [20] | [12] | [14] | [16] |
| 2.0 | 0.454 | 0.455 | 0.4493 | 0.454 | 4.6371 | 4.5947 | 4.5944 | 4.6433 |
| 3.0 | 0.686 | 0.686 | --- | 0.683 | 0.6855 | 0.6474 | --- | 0.6934 |
| 4.0 | 0.892 | 0.893 | 0.8949 | 0.885 | -0.4377 | -0.4749 | -0.479 | -0.4321 |
| 5.0 | 1.064 | 1.068 | --- | --- | -0.8452 | -0.8800 | --- | --- |
| 6.0 | 1.196 | 1.208 | 1.1771 | 1.177 | -1.0120 | -1.0441 | -1.0523 | -1.0079 |
| 7.0 | 1.292 | 1.301 | --- | --- | -1.0848 | -1.1136 | --- | --- |
| 8.0 | 1.352 | 1.355 | 1.3503 | 1.321 | -1.1177 | -1.1440 | -1.1533 | -1.1102 |
| 10.0 | 1.406 | 1.395 | 1.3895 | 1.372 | -1.1404 | -1.1638 | -1.1702 | -1.1292 |
| 12.0 | 1.422 | 1.403 | --- | 1.386 | -1.1457 | -1.1685 | --- | -1.1322 |
| ∞ | 1.414 | 1.403 | 1.4010 | 1.388 | -1.1391 | -1.1716 | -1.1746 | -1.1332 |

Tabla 4.2: Longitud de enlace y energía del estado base de la molécula de hidrógeno en una cavidad esferoidal con paredes impenetrables. Se compara con los resultados obtenidos por LeSar y Herschbach [12], Pang [14] y con los de Colín y Cruz [16].

Cabe mencionar que H. de Oliveira y E. Drigo [24] realizaron el cálculo de la energía del estado base de la molécula de hidrógeno confinada con un potencial infinito usando el método de orbitales moleculares como una combinación lineal de

orbitales atómicos (LCAO por sus siglas en inglés) con dos parámetros variacionales. Los resultados que obtuvieron son equivalentes a los obtenidos con el método de ligadura de valencia (o de Heitler-London) usado en esta tesis.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la energía del estado base de la molécula de hidrógeno encerrada dentro de una cavidad esferoidal con paredes penetrables.

En la Figura 4.3 se muestran las curvas de energía del estado base de la molécula de hidrógeno como una función de la distancia internuclear, $2R$, para un tamaño de cavidad definido por el semieje mayor $R\xi_0 = 2.5$ bohrs, y para varios valores del potencial de confinamiento.

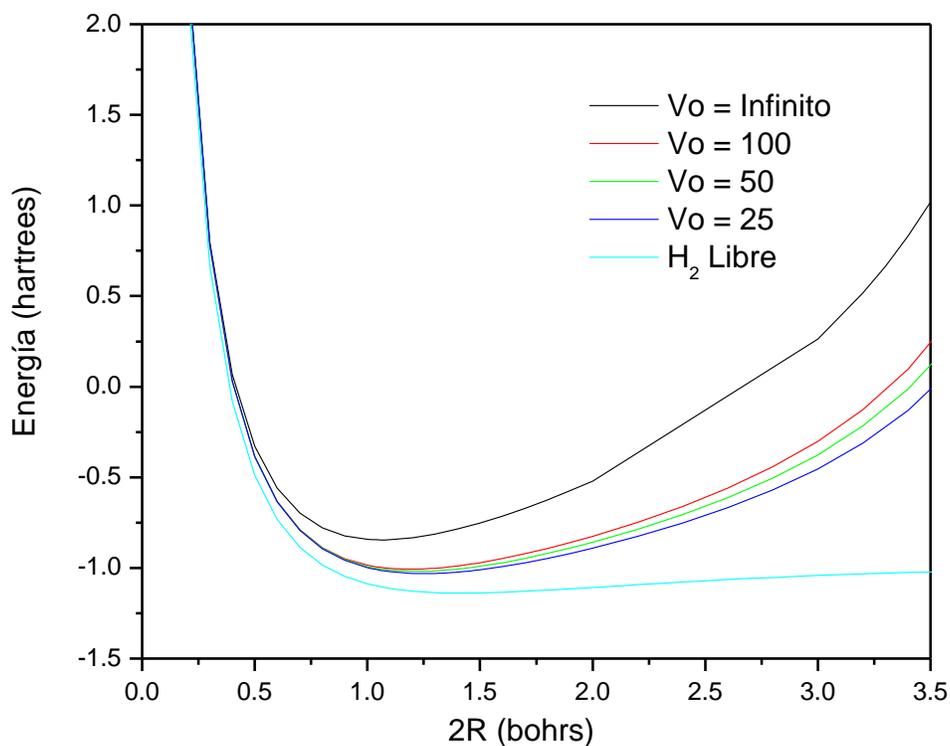


Figura 4.3: Energía del estado base de la molécula de hidrógeno en una cavidad esferoidal con paredes penetrables. El semieje mayor del esferoide es: $R\xi_0 = 2.5$ bohrs.

Los resultados muestran que a medida que el potencial de confinamiento aumenta, el valor de la longitud de enlace $2R_e$ (que es la distancia internuclear de equilibrio para que la estructura molecular sea estable) y que corresponde a la energía mínima, decrece; mientras que el mínimo, E_e , en la curva de energía se incrementa. Lo mismo ocurre con su curvatura, es decir, también crece al aumentar el potencial.

La Tabla 4.3 contiene la longitud de enlace, $2R_e$, y la correspondiente energía total, E_e , para distintos valores del potencial de confinamiento, V_0 , para un tamaño seleccionado de la cavidad esferoidal definido por el semieje mayor, $R\xi_0 = 2.5$ bohrs. Note que se evidencia el comportamiento descrito para la Figura 4.3.

| V_0 (hartrees) | $2R_e$ (bohrs) | E_e (hartrees) | E_e (kJ/mol) |
|------------------|----------------|------------------|----------------|
| 0 (H_2 libre) | 1.414 | -1.13908 | -2990.65 |
| 25 | 1.240 | -1.03127 | -2707.60 |
| 50 | 1.220 | -1.01936 | -2676.33 |
| 100 | 1.193 | -1.00676 | -2643.25 |
| ∞ | 1.064 | -0.84525 | -2219.20 |

Tabla 4.3: Dependencia de la longitud de enlace y de la energía del estado base de la molécula de hidrógeno en una cavidad esferoidal con paredes penetrables. El semieje mayor del esferoide es: $R\xi_0 = 2.5$ bohrs.

El tamaño de la cavidad seleccionado para realizar la estimación de la distancia internuclear de equilibrio y la energía del estado base de la molécula corresponde a una longitud del eje mayor del esferoide de $2R\xi_0 = 0.26$ nm, valor que concuerda con los diámetros encontrados en los espacios vacíos de las zeolitas que forman microporos.

Es importante mencionar que el problema del cálculo de la energía de la molécula de hidrógeno confinada por un potencial finito en cavidades con geometría esferoidal ha sido tratado solamente además por R. Colín-Rodríguez, C. Díaz-García y S. A. Cruz [25], quienes usaron una función de prueba tipo Dickinson-Weinhold para el ion molecular de hidrógeno, adaptada para la molécula de hidrógeno con cuatro parámetros variacionales independientes; en su modelo de confinamiento la localización de los núcleos es independiente de las posiciones de los focos de la cavidad esferoidal y no incluyen, para la región exterior, las interacciones de los electrones entre sí, ni con los núcleos, solamente toman en cuenta la influencia del potencial finito V_0 en esa región, a diferencia del modelo empleado en esta tesis.

La Tabla 4.4 contiene la longitud de enlace, $2R_e$, y la correspondiente energía total, E_e , para distintos valores del potencial de confinamiento, V_0 , para un tamaño seleccionado de la cavidad esferoidal definido por el eje mayor, $2R\xi_0 = 6.0$ bohrs. Se hace una comparación con los resultados obtenidos por R. Colín-Rodríguez, C. Díaz-García y S. A. Cruz [25]

| V_0 (hartrees) | $2R_e$ (bohrs) | | E_e (hartrees) | |
|------------------|----------------|-------|------------------|---------|
| | Esta tesis | [25] | Esta tesis | [25] |
| 0.25 | 1.422 | 1.326 | -1.1007 | -1.1201 |
| 0.50 | 1.420 | 1.323 | -1.1006 | -1.1167 |
| 2 | 1.414 | 1.311 | -1.1002 | -1.1051 |
| 4500 | 1.230 | 1.186 | -1.0613 | -0.9815 |
| ∞ | 1.196 | 1.153 | -1.0120 | -0.9392 |

Tabla 4.4: Longitud de enlace y energía del estado base de la molécula de hidrógeno en una cavidad esferoidal con paredes penetrables para diferentes valores del potencial. El eje mayor del esferoide es: $2R\xi_0 = 6.0$ bohrs. Se compara con los resultados de R. Colín-Rodríguez, C. Díaz-García y S. A. Cruz [25].

En la Tabla 4.4, los resultados de los dos modelos que se comparan se obtuvieron para el mismo tamaño del eje mayor de la cavidad esferoidal $2R\xi_0 = 6.0$ bohrs; en el cálculo de R. Colín-Rodríguez, C. Díaz-García y S. A. Cruz [25] se fija la excentricidad con el valor $\epsilon \equiv 1/\xi_0 = 0.25$ y la cavidad no cambia ni su forma ni su volumen. En cambio, en esta tesis el cálculo se realiza tal que la excentricidad es un parámetro no fijo y el volumen de la cavidad se modifica en un porcentaje $< 2\%$ entre los valores más pequeño y más grande usados para el potencial de confinamiento V_0 , lo que implica que en este último modelo la inserción molecular en la cavidad produce deformaciones de la misma. Se obtuvo también en este modelo, que para los potenciales más grandes considerados la energía mínima estimada está más cerca de la energía del estado base real; lo contrario ocurre para los potenciales más pequeños considerados.

A continuación, se discutirá la dependencia de la energía del estado base de la molécula de hidrógeno con respecto al volumen de la cavidad con paredes impenetrables; posteriormente, la curva de energía obtenida se usará para derivar un diagrama P-V para la molécula confinada y, finalmente, se determinará la variación de la distancia internuclear de equilibrio en función de la presión.

La determinación del cambio en la distancia internuclear debido a la compresión de la molécula de hidrógeno H_2 es muy importante para detallar la evolución de sus propiedades electrónicas. Es importante también estudiar las transiciones de fase en hidrógeno líquido y metálico inducidas por la presión; aún está en construcción un diagrama de fases completo para el hidrógeno y existe controversia en si la metalización del hidrógeno requiere de un estado atómico intermedio o si esta toma lugar directamente desde el estado molecular [26]. Por estos motivos, presentamos a continuación el efecto de la presión sobre la molécula de H_2 .

La Figura 4.4 muestra el comportamiento de la energía E_e del estado base de la molécula de hidrógeno, correspondiente a la longitud de enlace de equilibrio, como una función del volumen V_e de la cavidad. En esta figura, la energía de la molécula se incrementa desde el valor que corresponde al de la molécula libre hasta valores positivos grandes, lo cual es una consecuencia de la reducción del volumen de la cavidad que la confina. Esta variación de la energía es una característica común de los sistemas cuánticos confinados.

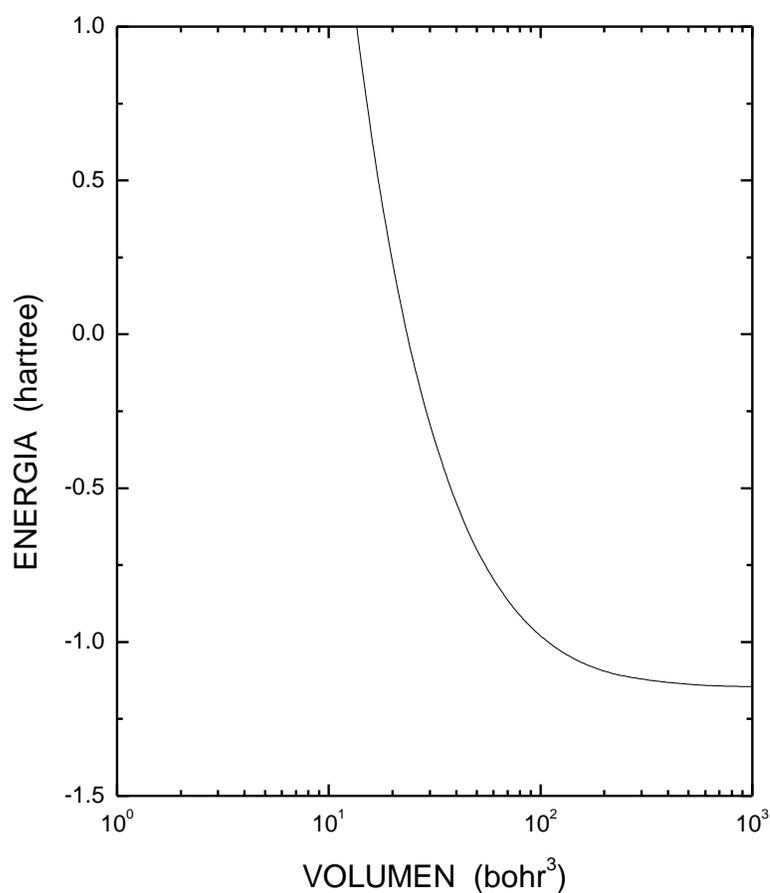


Figura 4.4: Energía del estado base de la molécula de hidrógeno, en la distancia de equilibrio, en función del volumen de la cavidad esférica.

Los resultados obtenidos para la presión aplicada sobre la molécula por la pared de la cavidad esferoidal, como una función del volumen de la cavidad, se muestran en la Figura 4.5. Concluimos que la presión aumenta drásticamente con la reducción del volumen de la cavidad.

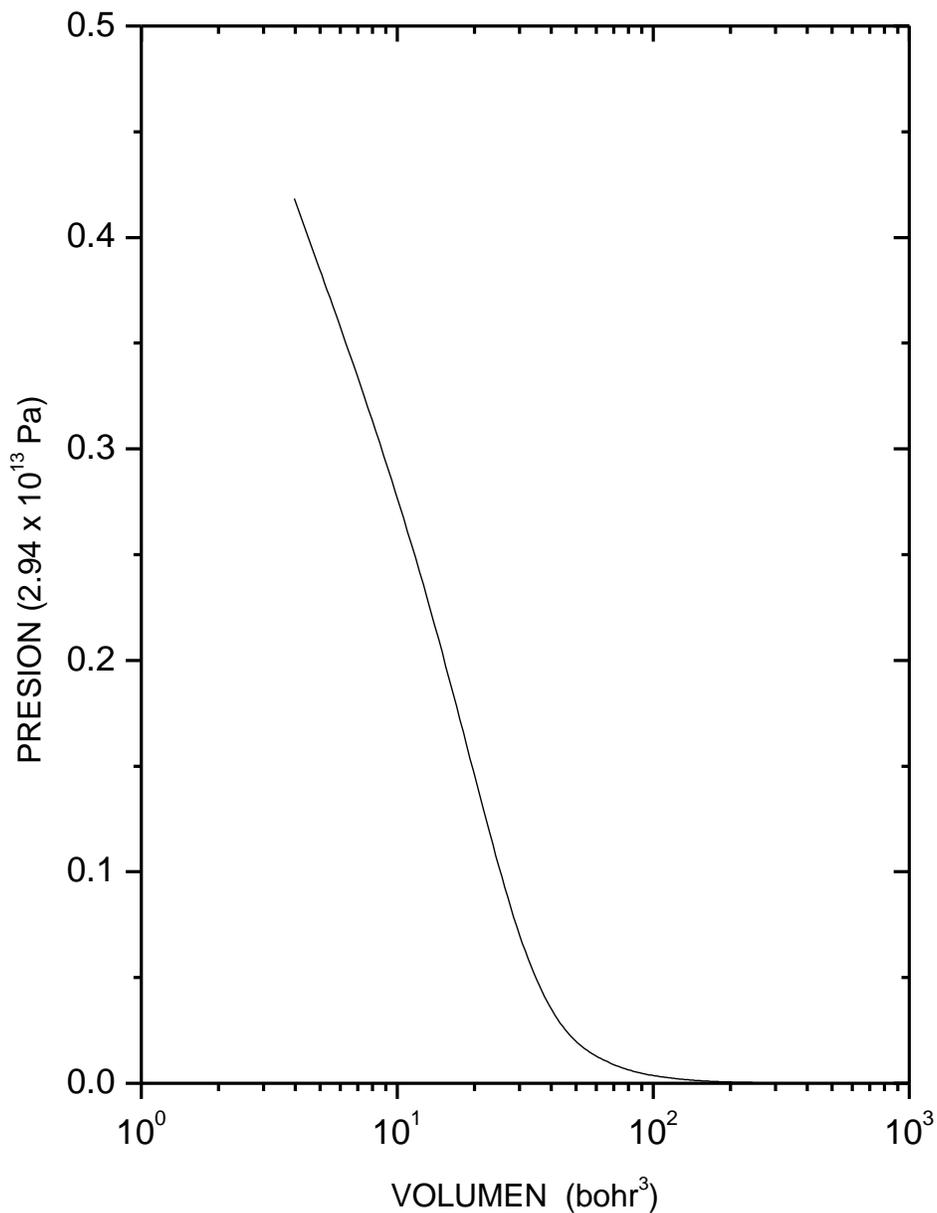


Figura 4.5: Presión de la molécula de hidrógeno en función del volumen de la cavidad esferoidal.

La Figura 4.6 muestra la variación con la presión de la distancia internuclear de equilibrio $2R_e$ y se realiza una comparación con datos experimentales de moléculas de H_2 comprimidas en una matriz de Ne [27]. En esta figura puede notarse que el valor de la longitud de enlace está sobreestimado en este modelo de “pared dura” a medida que la presión se incrementa; por otra parte, la longitud de enlace de equilibrio está subestimada conforme la presión decrece. Por lo tanto, se vuelve necesario investigar el comportamiento de la longitud de enlace con la presión usando un modelo de “pared suave” para el confinamiento de la molécula de H_2 . Este modelo de pared suave (potencial de altura finita) debe promediar el potencial debido a los átomos de la matriz de Ne. Esto puede realizarse seleccionando de manera conveniente la altura del potencial.

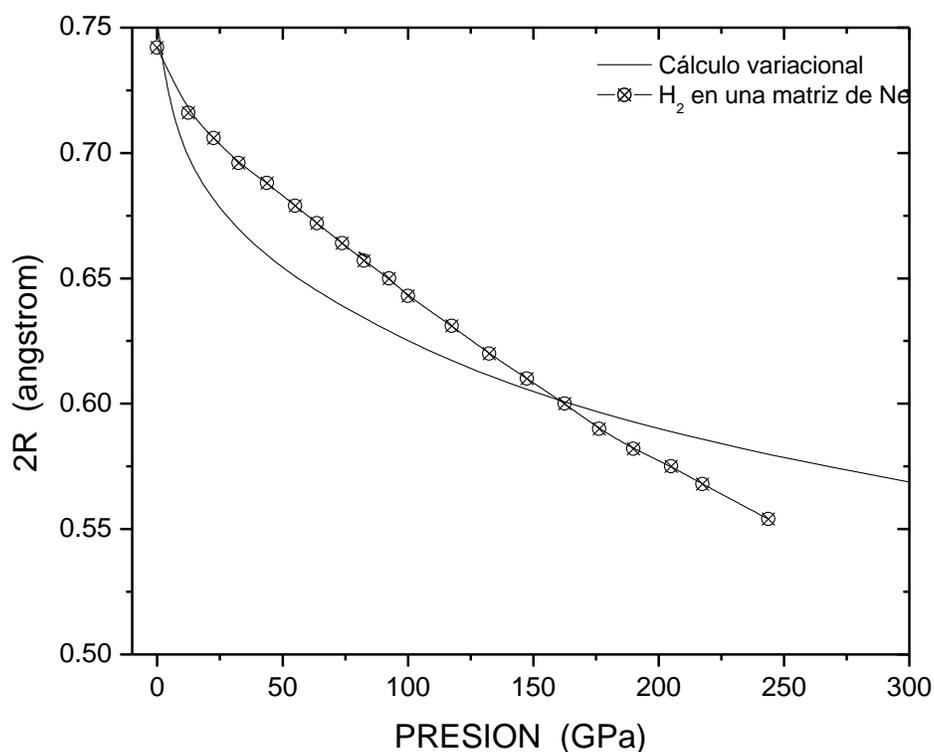


Figura 4.6: Distancia internuclear de equilibrio de la molécula de hidrógeno en función de la presión.

4.2 Conclusiones.

Las conclusiones relevantes del trabajo desarrollado en esta tesis son las siguientes:

1. En este trabajo se presentó un cálculo variacional directo para estudiar el comportamiento de la energía del estado base de la molécula de hidrógeno encerrada en una cavidad esférica.
2. En ese trabajo se mostró un acuerdo razonable con cálculos teóricos obtenidos por otros autores.
3. El estudio muestra la utilidad del cálculo variacional cuando se usa una función de prueba apropiada.
4. La energía del estado base depende del volumen de la cavidad y se incrementa conforme el volumen de la cavidad decrece. En general, el conjunto de propiedades de la molécula dependerá del tamaño de la cavidad.
5. Para un volumen determinado de la cavidad de confinamiento, el mínimo de la energía aumenta y la longitud de enlace disminuye a medida que aumenta el valor del potencial de confinamiento.
6. Los resultados presentados en esta tesis son muy interesantes porque se han establecido las bases teóricas para abordar el problema del cálculo de las propiedades electrónicas y vibracionales de la molécula confinada en condiciones más realistas, que toma en cuenta las deformaciones de las cavidades debido a las inserciones moleculares y, que permitirá también, su comparación con los resultados experimentales existentes de forma más directa debido a que el potencial de confinamiento es un parámetro ajustable.

Referencias:

- [1] Hemley, R. J. 2000. Effects of high pressure on molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*. 51(1): 763-800.
- [2] Charkin, O., Klimenko, N., and Charkin, D. 2009. Dft study of molecules confined inside fullerene and fullerene-like cages. *Advances in Quantum Chemistry*. 58: 69-114.
- [3] Struzhkin, V. V., Militzer, B., Mao, W. L., Mao, H. K., and Hemley, R. J. 2007. Hydrogen storage in molecular clathrates. *Chemical Reviews*. 107(10): 4133-4151.
- [4] Horsewill, A. J. *et al.* 2009. *Phys. Rev. Lett.* 102: 013001.
- [5] McCusker, L. B., Liebau, F., and Engelhardt, G. 2001. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials, with inorganic hosts, *Pure Appl. Chem.*, 73(2): 381-394.
- [6] Galeano Espínola, D. O y Acevedo García, L. E. Análisis energético y exergético de una planta de producción de hidrógeno electrolítico (unila.edu.br). Artículo en línea:
https://dspace.unila.edu.br/bitstream/handle/123456789/1499/2016_Galeano%20Diego%20e%20Luis%20Acevedo_An%C3%A1lisis%20energ%C3%A9tico%20y%20exerg%C3%A9tico%20de%20una%20planta%20de%20producci%C3%B3n%20de%20hidr%C3%B3geno%20electrol%C3%ADtico.pdf?sequence=4&isAllowed=y
- [7] Durbin, D. J., *et al.* 2016. Molecular hydrogen storage in fullerenes - A dispersion-corrected density functional theory study. *International Journal of Hydrogen Energy*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.001>.
- [8] Martin, J. W., *et. al.* 2017. Giant fullerene formation through thermal treatment of fullerene soot. *Carbon*. 125(December): 132-138.
- [9] Ley-Koo E. and Cruz S. A. 1981. The hydrogen atom and the H₂⁺ and HeH⁺⁺ molecular ions inside prolate spheroidal boxes. *J. Chem. Phys.* 74: 4603.
- [10] Mateos-Cortés S., Ley-Koo, E. and Cruz, S. A. 2002. Hydrogen Molecular Ion Inside Penetrable Prolate Spheroidal Boxes: Electronic and Vibrational Properties. *Int. J. Quantum Chem.* 86: 376.

- [11] Gorecki J. and Byers-Brown W. 1988. On the ground state of the hydrogen molecule-ion H_2^+ enclosed in hard and soft spherical boxes. *J. Chem. Phys.* 89: 2138.
- [12] LeSar, R. and Herschbach, D. R. 1981. Electronic and vibrational properties of molecules at high pressures. Hydrogen molecule in a rigid spheroidal box. *The Journal of Physical Chemistry.* 85(19): 2798–2804.
- [13] LeSar, R. and Herschbach, D. R. 1983. Polarizability and quadrupole moment of a hydrogen molecule in a spheroidal box. *The Journal of Physical Chemistry.* 87(25): 5202–5206.
- [14] Pang, T. 1994. Hydrogen molecule under confinement: Exact results. *Phys. Rev. A.* 49(Mar): 1709–1713.
- [15] Cottrell, T. L. 1951. Molecular energy at high pressure. *Trans. Faraday Soc.* 47: 337-342.
- [16] Colín-Rodríguez, R. and Cruz, S. A. 2010. The hydrogen molecule inside prolate spheroidal boxes: full nuclear position optimization. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* 43(23): 235102.
- [17] De la Peña, L. 2006. *Introducción a la Mecánica Cuántica.* 3^a ed. Fondo de Cultura Económica. México. 680.
- [18] Griffiths, D. J. 2005. *Introduction to Quantum Mechanics.* 2nd ed. Pearson/Prentice Hall. USA. 293.
- [19] Arfken, G. 1970. *Mathematical Methods for Physicists.* 2nd ed. Academic Press. USA. 103-107.
- [20] Biberos Méndez, A. 2012. *Propiedades electrónicas y vibracionales de la molécula de hidrógeno libre y confinada.* Tesis de Licenciatura, Universidad de Sonora.
- [21] Morse, H. and Feshbach, P. M. 1953. *Methods of Theoretical Physics, Part I.* McGraw-Hill Science. USA.

- [22] Corella-Madueño, A., Rosas, R. A., Marín, J. L. and Riera, R. 2000. Two-electron atomic systems confined within spheroidal boxes. *International Journal of Quantum Chemistry*. 77(2): 509-515.
- [23] Arias Lara, O. O. 2019. *Átomo de Helio Confinado en una Caja Esferoidal Penetrable*. Tesis de Licenciatura, Universidad de Sonora.
- [24] de Oliveira Batael, H. and Drigo Filho, E. 2018. Ground-state energy for confined H_2 ; a variational approach. *Theoretical Chemistry Accounts* 137(5): 65 (6pp).
- [25] Colín-Rodríguez, R., Díaz-García, C. and Cruz, S. A. 2011. The hydrogen molecule and the H_2^+ molecular ion inside padded prolate spheroidal cavities with arbitrary nuclear positions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 44(24): 1001 (8pp).
- [26] Cruz, S. A. 2000. On the use of exploratory models to survey complicated problems: from atomic collisions to the properties of dense molecular hydrogen. *Rev. Mex. Fís.* 46(3): 207-219.
- [27] Loubeyre, P., Letoullec, R., and Pinceaux, J. P. 1991. Properties of H_2 under strong compression in a Ne matrix. *Physical Review Letters* 67(23): 3271-3274.