

# Estudio relativista de los electrones valencia en átomos alcalino-térreos: I. esquema para el cálculo de la energía.

J.J.Parera, R.López Boada  
Dpto. Física General y Teórica, Universidad de Oriente

## RESUMEN

---

Basado en la descripción del par de electrones valencia por la ecuación relativista de Bethe-Salpeter (BS) en el campo efectivo nuclear más el de Hartree-Fock-Dirac (HFD) de los electrones interiores, se propone un esquema perturbativo, para el cálculo de la energía de dicho par, que parte en aproximación inicial, de la ecuación tipo Schroedinger del par con potencial el nuclear más el de Hartree-Fock (HF) de los electrones interiores y con una ligadura adicional de ortogonalidad de su solución a los orbitales HF interiores. Se discuten los dos primeros órdenes perturbativos.

## INTRODUCCIÓN

---

Por los autores ha sido propuesto una aproximación para el estudio cuantoelectrodinámico del átomo multielectrónico que considera cada par de electrones descrito por la ecuación relativista BS con potencial externo el nuclear más el de HFD de los electrones restantes /1,2/. Como una aplicación de esas ideas efectuaremos el estudio relativista de los electrones valencia en átomos alcalino térreos. Para la manipulación práctica de la ecuación BS del par-valencia realizamos su resolución perturbativa tal que en la aproximación inicial, usando el carácter débilmente relativista de los electrones valencia, tengamos la ecuación de Schroedinger no relativista del par. Los efec-

tos relativistas aparecen en las correcciones perturbativas como valores medios, entre la función de orden no relativista del par-valencia, de operadores Breit-Pauli.

### ECUACIÓN RELATIVISTA UNITEMPORAL DEL PAR-VALENCIA Y SU RESOLUCIÓN PERTURBATIVA

La función de onda relativista del par-valencia con el ión interior en estado base  $\psi(x_1, x_2) = \langle \psi / \bar{\psi}(x_1) \bar{\psi}(x_2) / 0 \rangle$ , donde  $\bar{\psi}$  es el operador-campo creación de un electrón Dirac y  $|0\rangle$  designa el vacío de Dirac-Fermi, satisface la ecuación BS /2/.

$$i\psi(x_1, x_2) = \int d^4x_3 d^4x_4 d^4x_5 d^4x_6 g_1(x_1, x_3) g_2(x_2, x_4) I(x_3 x_4 x_5 x_6) \psi(x_5, x_6) \quad (1)$$

donde  $g_i$  es el propagador del electrón  $i$ -ésimo en el campo coulombiano nuclear más el engendrado por los electrones interiores que aproximamos por el de HFD. Dicho propagador incluye, correcciones radiativas.  $I$  es el operador irreducible de interacción relativista entre electrones valencia. Actuando sobre (1) los operadores de la ecuación de Dirac de ambos electrones con potencial externo al antes referido y tiempos propios  $t_1$  y  $t_2$ , introduciendo nuevas variables temporales  $T = \frac{1}{2}(t_1 + t_2)$ ,  $t = t_1 - t_2$ , transformando Fourier en  $t$ :  $\int dt e^{-i\epsilon t}$ , integrando  $\int \frac{d\epsilon}{-2\pi i}$  (que equivale a igualar los tiempos propios de cada electrón) y utilizando calibración Coulomb para el fotón  $2\pi$  intercambiado entre electrones, obtenemos la ecuación que satisface la función

$$\text{ción de onda relativista unitemporal } \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int \frac{d\epsilon}{-2\pi i} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \epsilon)$$

$$(E - H_1 - H_2) \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_{++} - P_{--} I_C \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \int \frac{d\epsilon}{-2\pi i} D E^{-1} I_\Delta (F - I_\Delta)^{-1} I_C \phi \quad (2)$$

donde  $H_i = \vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i + \beta_i m + V_{n+HFD}(r_i)$ ,  $i=1,2$ ,  $E$  es la energía total del sistema de dos electrones,  $P_{\pm\pm} = P_{\pm} P_{\pm}$  siendo  $P_{\pm}$  los operadores proyección tipo Casimir para hamiltoniano  $H_i$ ;  $I_C$  es el operador interacción correspondiente al intercambio de un fotón Coulomb entre electrones,  $I_\Delta$  incluye el resto de los operadores interacción irreducibles,  $D = E - H_1 - H_2$ ,  $F = F_1 F_2$  con  $F_i = E/2 - (-1)^i H_i$ .

Se han utilizado distintos tratamientos perturbativos para la resolución de la ecuación BS de dos electrones en el campo coulombiano nuclear /3,4,5/; nosotros seguiremos /4/ generalizando con campo externo, además del coulombiano nuclear, el de HFD de los electrones interiores. Las unidades utilizadas también de /4/.

En el caso de electrones valencia  $Z_{ef} \sim 1$  y tenemos un sistema relativista débil, entonces  $P_{++} \sim 1$ ,  $P_{--} \sim 0$ , y (2) se aproxima

$$(E^0 - H_1 - H_2 - P_{++} I_C P_{++}) \phi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0 \quad (3)$$

donde los proyectores garantizan la no consideración de procesos con pares electrón-positrón. (3) puede desacoplarse en cuatro ecuaciones para las funciones de onda proyectadas  $\phi_{++}^0 = P_{++} \phi^0$  donde  $\phi_C = \phi_{++}^0$  satisfice

$$(E_C - H_C) \phi_C = 0, \quad H_C = H_1 + H_2 + P_{++} I_C P_{++} \quad (4)$$

La solución de (2) se puede calcular aplicando teoría de perturbaciones de Brillouin-Wigner con perturbación

$$H_\Delta = P_{++} I_C (1 - P_{++}) - P_{--} I_C + \int \frac{d\epsilon}{-2\pi i} D\bar{F}^{-1} I_\Delta (F - I_\Delta)^{-1} I_C \phi \quad (5)$$

El corrimiento a la energía desde E

$$\Delta E = \langle \phi_C / H_\Delta (1 - \Gamma(E) H_\Delta^{-1}) / \phi_C \rangle; \quad \Gamma(E) = \sum_n \frac{|\phi_n \rangle \langle \phi_n|}{E - E_n} \quad (6)$$

que es una ecuación implícita en E, puede trabajarse aproximando  $E = E_C$  en la derecha, se calcula  $\Delta E^{(1)}$  y luego se sustituye  $E = E_C + \Delta E^{(1)}$ , etc. Debe tenerse presente que en el subintegrando de (5) tenemos un desarrollo perturbativo

$$I_\Delta (F - I_\Delta)^{-1} = I (1 - \bar{F}^{-1} I_\Delta) \bar{F}^{-1} = (I_\Delta + I_\Delta \bar{F}^{-1} I_\Delta + \dots) \bar{F}^{-1} \quad (7)$$

por lo que en un orden perturbativo de (6) sólo aporta el primer término de (7), y la contribución en ese orden de los términos siguientes de (7) hay que considerarla junto a órdenes superiores de (6).

### ECUACIÓN DE SCHROEDINGER Y ESTRUCTURA FINA DE INTERACCIÓN COULOMBIANA

En aproximación no relativista fuerte (4) conduce a la ecuación de Schroedinger no relativista del par-valencia

$$(W_0 - H^{NR}) \phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0; \quad H^{NR} = p_1^2/2m + p_2^2/2m + V_1 + V_2 + I_C \quad (8)$$

donde  $V_i = V_{n+HF}(r_i)$ , que posee la ligadura adicional  $(\phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \phi_j^{HF}(\vec{r})) = 0$  de ortogonalidad del orbital del par-valencia a todos los orbitales HF no relativista de los electrones interiores. Para obtener (8) de (4) escribimos  $\phi_0$  en notación de 16 componentes  $\phi_0 \rightarrow \phi_0^{++}$  en la que las 12 restantes se toman nulas entonces pasando (4) a componentes grandes (supraindicadas ++), se arriba a  $(E_C - H^{red}) \phi^{++} = 0$  donde  $H^{red} = 2m + H^{NR} + H_C^{(4)} + \dots$ , aproximando  $H^{red} \approx 2m + H^{NR}$  se obtiene (8) con  $W_0 = E_C - 2m$ ,  $\Delta H^{(4)}$  aporta en el orden  $(\alpha^4 m)$  y tiene varias contribuciones:  $\Delta H_C^{(4)} = H_{cn}^{(4)} + H_C^{(4)} + H_{HFD}^{(4)}$ , las dos primeras fueron analizadas en /4b/

$$\Delta H_{cn}^{(4)} = -P_1^4/8m + \pi Z \alpha \delta(\vec{r}) + (Z\alpha/4m^2) \vec{\sigma} \cdot (\vec{r}/r^3) \times \vec{p} + (1+2) \quad (9)$$

$$\Delta H_{C_e}^{(*)} = -\Pi \alpha \delta(\vec{r}_{12}) - (\alpha/4m^2) \sigma_1 \cdot \vec{r}_{12} / r_{12}^3 \times \vec{p}_1 + (1 \leftrightarrow 2)$$

la última aparece en nuestra situación originada por el campo externo HFD de los electrones interiores, al reducir a componentes grandes

$$\Delta H_{HFD}^{(*)} = \sum_j^{i\text{ón}} \langle \phi_j^{HF} | \Delta H_{C_e}^{(*)} (1, j) | \phi_j^{HF} \rangle + (1 \rightarrow 2) \quad (10)$$

Los términos spín dependientes conducen a estructura fina.

En (10) el orbital HF obtenido del HFD al reducir a componentes grandes incluye efectos de polarización del ión interior en primer orden perturbativo, causante de la inversión de la estructura fina en átomos alcalinos y alcalino ~ térreos /6/.

La resolución de (8) es un problema no sencillo, por una parte porque incluye la correlación electrónica y por otra por la ligadura adicional. Un método práctico de trabajar la ligadura de ortogonalidad de  $\phi_0$  a los orbitales HF interiores, es introducir en (8) un pseudopotencial que "desplace  $\phi_0$  fuera del ión" /7/. En cuanto a la resolución propiamente de (8) se han utilizado varios procedimientos: la introducción de funciones variacionales conteniendo explícitamente la coordenada inter-electrónica /8/, o incluir los efectos de correlación por teoría de perturbaciones desde la solución HF /9,10/, o mediante interacción configuracional /11/, o aún mejor usando la aproximación multiconfiguracional "frozen core" /12/.

### CORRECCIÓN POR INTERCAMBIO DE UN FOTÓN TRANSVERSAL

La primera corrección perturbativa aportada por (6) se tiene del primer término del desarrollo (7) con  $I_{\Delta} \cong I_T$  que corresponde al intercambio de un fotón transversal entre electrones.

$$\Delta E^{1T} = \int \frac{d\epsilon}{-2\pi i} \langle \phi_c | D\bar{F}^{-1} I_T \bar{F}^{-1} I_c | \phi_c \rangle \quad (11)$$

integrando en las energías relativas y pasando a componentes grandes en la aproximación débilmente relativista se arriba a:

$$\Delta E^{1T} = \langle \phi_0 / B^{\text{red}} / \phi_0 \rangle \quad (12)$$

$$\text{donde } B^{\text{red}} = \frac{\alpha}{2m^2} \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{r}_{12} / r_{12}^3 \times \vec{p}_2 + (1 \leftrightarrow 2) - \frac{\alpha}{2m^2} 1 / r_{12} (\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - \hat{r}_{12} \cdot \vec{p}_1 \hat{r}_{12} \cdot \vec{p}_2)$$

$$+ \frac{\alpha}{4m^2} \left\{ \frac{-8\pi}{3} \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 \delta(\vec{r}_{12}) + 1 / r_{12}^3 (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 - 3\hat{r}_{12} \cdot \vec{\sigma}_1 \hat{r}_{12} \cdot \vec{\sigma}_2) \right\} \quad (13)$$

es el operador Breit-Pauli (12) de contribución en el orden ( $\alpha^4 m$ ) y conduce a estructura fina por su dependencia del spín.

## CONCLUSIONES

---

### Esquema de cálculo

Con fines de cálculo práctico de la energía del par valencia podemos generalizar a nuestra situación el esquema propuesto en /13/ para el átomo Helio:

1. Hasta el orden ( $\alpha^2 mc^2$ ): resolución de (8) usando el método de pseudopotenciales, de donde obtenemos  $\phi_0$ ,  $W_0$ .
2. Hasta el orden ( $\alpha^4 mc^2$ ):  $\Delta E^{(4)}$  se obtiene calculando el valor medio entre  $\phi_0$  de los operadores Breit-Pauli tradicionales (9) y (13) y de los operadores de un electrón: los de Breit-Pauli-Coulomb promediados entre los orbitales HF de los electrones interiores (10). Si estos se promedian a los orbitales HF no relativistas deben incluirse efectos de polarización del ión interior.
3. Hasta el orden ( $\alpha^5 mc^2$ ): se incluyen correcciones radiactivas unielectrónicas y efectos de momento magnético anómalo y de polarización del vacío en la interacción entre electrones /14/.
4. Hasta el orden ( $\alpha^6 mc^2$ ): se evalúan correcciones perturbativas de 2° orden entre los operadores  $\Delta H^{(4)}$  y  $B^{red}$  y se incluyen correcciones perturbativas cuantielectrodinámicas no incluidas en las anteriores.

## BIBLIOGRAFÍA

---

1. Parera, J.J.; R.López y otros  
Rev. Cubana Física, de próxima publicación.
2. Braun, M.A. y J.J.Parera  
Rev. Cubana Física, de próxima publicación.
3. (a) Fulton, T. and R.Karplus  
Phys Rev. 93, 1109 (1954)/b) H.Araikij Prog. Theor. Phys 17,  
619 (1957).
4. (a) Sucher, J.  
Phys Rev. 109, 1010 (1958)/(b) M.Douglas, N.Kroll; ann of Phys 82,  
89 (1974).
5. (a) Braun, M.A.  
Teor. Mat. Fís. 34, 59 (1978)/(b) M.A.Braun, J.Parera, E.Roca;  
Vest. Lening. Univ. No. 4,5 (1979) (ambos en ruso).
6. Lindgren, I.; A.M.Martensson  
Phys Rev. A 26, 3249 (1982).
7. Weeks, J.D.; S.A.Rice  
J.Chem. Phys 49, 1941 (1968).

8. Jinoshita, T.  
Phys Rev. 105, 1490 (1957)/(b) C.L.Pekeris; Phys Rev. 112,  
1649 (1958).
9. Kelly, H.P.  
Phys Rev. 131, 684 (1963).
10. Byron, F.W. y C.J.Joachain  
Phys Rev 157, 7 (1967).
11. Nesbet, R.K. y R.E.Watson  
Phys Rev. 110, 1073 (1958)
12. Calvert, J. y W.D.Davison  
J. Phys B 4, 314 (1971)
13. Schwartz, C.  
Phys Rev 134, A 1181 (1964)
14. Braun, M.A. y L.N.Labzovskii; Sov. Phys JETP 26, 1017 (1968).