

Sobre la formulación y aplicación del método de los seudopotenciales en átomos alcalinos.

L. Grave de Peralta, R.L. Boada
Departamento de Física General y Teórica
Universidad de Oriente

RESUMEN

Se presenta un método en el cual los efectos relativistas y de correlación son tratados dentro del marco de la teoría de Hartree-Fock-Dirac para átomos e iones con un electrón de valencia, proponiéndose un método de cálculo para la energía y la función de onda de dicho electrón por medio de seudopotenciales.

INTRODUCCIÓN

Es conocido por todos que el Litio, junto con el grupo de los átomos alcalinos restantes (Na, K, etc.) y los iones de los alcalino-térreos (Ca^+ , Sr^+ , etcétera) poseen, desde el punto de vista espectroscópico, una gran analogía con el átomo de Hidrógeno, esta analogía se basa en que todos poseen un sólo electrón de valencia, es decir, tienen sus primeras órbitas ocupadas por electrones en todos los estados posibles del momento angular y más exterior a ellos un electrón aislado. En estas condiciones, el electrón de valencia se mueve en presencia de un potencial efectivo debido a la carga nuclear y a la interacción con los electrones interiores, los cuales constituyen el "core"; esta circunstancia permite el cálculo de los niveles energéticos y la función de onda del electrón de valencia a través

del método de los pseudopotenciales /1,2,3,4/; obteniéndose resultados en correspondencia con los valores experimentales en una versión no relativista. Además, en una versión relativista que incluye los efectos relativistas y de correlación, simultáneamente ha sido llevado a cabo en /5/, los efectos relativistas en este caso son incluidos por medio de un operador que contiene los términos de polarización de masa, de Darwin y de interacción spin-órbita. Nuestro objetivo en el presente trabajo, es la inclusión de dichos términos desde una ecuación del tipo de Dirac, factible de ser resuelta numéricamente en la representación del momentum.

DESARROLLO

Consideremos el átomo como un agregado de electrones interactuando unos con otros, y asumamos que el núcleo es infinitamente pesado, concentremos nuestra atención en un sistema de $N + 1$ electrones, en el cual los N primeros se encuentran distribuidos en una configuración de capas cerradas. En la aproximación de Hartree-Fock-Dirac (HFD) /6/, este sistema es descrito por el sistema de ecuaciones:

$$h_i^{HF}(x) \psi_i(x) = E_i \psi_i(x), \quad i=1, \dots, N+1 \quad (1)$$

donde

$$h_i^{HF}(x) = h_{Di}^{ext}(x) + V^{HF}(x) \quad (2)$$

$$h_{Di}^{ext}(x) = \vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i^{op} + \beta_i m_i + eV^{nuclear} \quad (3)$$

$$V^{HF}(x) f(x) = \sum_{n=1}^{N+1} \int \psi_n^*(x') \frac{e^2}{|x-x'|} \psi_n(x') d^3x' f(x) \quad (4)$$

$$- \sum_{n=1}^{N+1} \int \psi_n^*(x') \frac{e^2}{|x-x'|} f(x') d^3x' \psi_n(x)$$

De lo señalado en la introducción, resulta evidente que de las $N+1$ primeras soluciones de (1), la de mayor interés corresponde a $i = N + 1$; o sea, la autofunción y el autovalor correspondiente al electrón de valencia, los cuales los designaremos por ψ_0, E_0 ; luego, para la determinación de ψ_0, E_0 podemos plantear:

$$h^{HF}(1) \psi_0 = E_0 \psi_0(1) \quad (5)$$

con la condición:

$$\langle \psi_0(1), \psi_i(x) \rangle = 0 \quad i=1, \dots, N \quad (5.a)$$

Aún cuando la resolución de (5) involucra la resolución de una sola ecuación con las N condiciones (5.a); este problema requiere de un gran esfuerzo

del método de los pseudopotenciales /1,2,3,4/; obteniéndose resultados en correspondencia con los valores experimentales en una versión no relativista. Además, en una versión relativista que incluye los efectos relativistas y de correlación, simultáneamente ha sido llevado a cabo en /5/, los efectos relativistas en este caso son incluidos por medio de un operador que contiene los términos de polarización de masa, de Darwin y de interacción spin-órbita. Nuestro objetivo en el presente trabajo, es la inclusión de dichos términos desde una ecuación del tipo de Dirac, factible de ser resuelta numéricamente en la representación del momentum.

DESARROLLO

Consideremos el átomo como un agregado de electrones interactuando unos con otros, y asumamos que el núcleo es infinitamente pesado, concentremos nuestra atención en un sistema de $N + 1$ electrones, en el cual los N primeros se encuentran distribuidos en una configuración de capas cerradas. En la aproximación de Hartree-Fock-Dirac (HFD) /6/, este sistema es descrito por el sistema de ecuaciones:

$$h_i^{HF}(x) \psi_i(x) = E_i \psi_i(x), \quad i=1, \dots, N+1 \quad (1)$$

donde

$$h_i^{HF}(x) = h_{Di}^{ext}(x) + V^{HF}(x) \quad (2)$$

$$h_{Di}^{ext}(x) = \vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i^{op} + \beta_i m_i + eV^{nuclear} \quad (3)$$

$$V^{HF}(x) f(x) = \sum_{n=1}^{N+1} \int \psi_n^*(x') \frac{e^2}{|x-x'|} \psi_n(x') d^3x' f(x) \quad (4)$$

$$- \sum_{n=1}^{N+1} \int \psi_n^*(x') \frac{e^2}{|x-x'|} f(x') d^3x' \psi_n(x)$$

De lo señalado en la introducción, resulta evidente que de las $N+1$ primeras soluciones de (1), la de mayor interés corresponde a $i = N + 1$; o sea, la autofunción y el autovalor correspondiente al electrón de valencia, los cuales los designaremos por ψ_0, E_0 ; luego, para la determinación de ψ_0, E_0 podemos plantear:

$$h^{HF}(1) \psi_0 = E_0 \psi_0(1) \quad (5)$$

con la condición:

$$\langle \psi_0(1), \psi_i(x) \rangle = 0 \quad i=1, \dots, N \quad (5.a)$$

Aún cuando la resolución de (5) involucra la resolución de una sola ecuación con las N condiciones (5.a); este problema requiere de un gran esfuerzo

para N grande, dado que es necesario conocer las N primeras soluciones de la ecuación (1). Debido a esto, reformularemos el problema (5), (5.a) de manera análoga a la versión no relativista del mencionado método de pseudopotenciales:

$$h^{ef}(1)\psi_0(1) = E_0\psi(1) \quad (6)$$

donde $h^{ef}(1)$ es un hamiltoniano que incluye los efectos relativistas de una partícula, el potencial nuclear, el de Hartree-Fock, y además un potencial no local que sustituye la condición de ortogonalidad (5.a), es decir:

$$h^{ef}(1) = \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m + eV^{nuclear} + V^{HF} + V^{sp} \quad (7)$$

$$V^{sp} = \sum_{ijm}^{core} |\ell jm\rangle V_{\ell j} \langle \ell jm| \quad (7.a)$$

de esta forma el efecto V^{sp} es el mismo que el de la versión no relativista /4/ y cuasirelativista /8/; además de incluir los efectos de correlación entre el "core" y el electrón de valencia que se manifiesta en el efecto de polarización. Si consideramos que el electrón de valencia no influye en la distribución de los N primeros electrones interiores; es decir, asumimos una aproximación de "frozen core", podemos sustituir $eV^{nuclear} + V^{HF} + V^{sp}$ por un potencial efectivo de una partícula, que describa los efectos totales de los potenciales anteriores y que denotaremos por $V_{ext}(1)$, más un potencial W que describa la polarización del "core", luego:

$$[h_D(1) + V_{ext}(1) + W]\psi_0(1) = E_0\psi(1) \quad (8)$$

Como es conocido, la ecuación (8) posee soluciones correspondientes a estados de energía positivas y negativas, lo cual conduce a las dificultades discutidas en /7/; por lo cual introduciremos el hamiltoniano $h_+(1)$ definido de la forma siguiente:

$$h_+(1) = h_D(1) + \Lambda_+(1)[V_{ext}(1) + W]\Lambda_+(1) \quad (9)$$

donde Λ_{\pm} son los proyectores de Casimir, definidos por:

$$\Lambda_{\pm}(1) = \frac{E_{1,op} \pm (\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{p}_1^{op} + \beta_1 m_1)}{2E_{1,op}} \quad (10)$$

con:

$$E_{1,op} = E_1(\vec{p}_1^{op}) ; E_1(\vec{p}_1^{op}) = (m_1^2 + \vec{p}_1^2)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

además

$$[\Lambda_+(1), h_+(1)] = 0 \quad (12)$$

Sustituyamos la ecuación (8) por la ecuación definida mediante el hamiltoniano (9), tendremos entonces la ecuación:

$$h_+(1)\psi_1(1) = E \psi(1) \quad (13)$$

la ecuación (13) puede servir como aproximación cero de una teoría completamente relativista deducida de la Electrodinámica Cuántica y de la cual (8) es una aproximación, en particular $h_+(1)$ se reduce en el límite no relativista a:

$$h_{n.r.}(1) = \frac{(\vec{p}_1^{op})^2}{2m} + V_{ext}(1) + W \quad (14)$$

en virtud de que $\Lambda_+(1) \approx 1$ /7/ en dicho límite y además en la aproximación cuasirelativista conduce a la ecuación (1) dada en /5/. A los efectos de cálculo, resulta conveniente escribir (13) en el espacio de los momentum, dadas las características de los operadores de Casimir en esta representación; procediendo de manera similar a Sucher en /9/, llegamos a una ecuación de la forma:

$$E_1(\vec{p})\tilde{\phi}(\vec{p}) + \int d\vec{p}' K(\vec{p}, \vec{p}')\tilde{\phi}(\vec{p}') = E\tilde{\phi}(\vec{p}) \quad (15)$$

donde

$$K(\vec{p}, \vec{p}') = A_1(\vec{p}) \left[\tilde{V}(\vec{p}-\vec{p}') + G(\vec{p})\tilde{V}(\vec{p}-\vec{p}')G(\vec{p}) \right] A_1(\vec{p}') \quad (15.a)$$

$$\tilde{V}(\vec{p}-\vec{p}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{r} e^{-i(\vec{p}-\vec{p}')\cdot\vec{r}} [V_{ext} + W] \quad (15.b)$$

$$A_1(\vec{p}) = \left[\frac{E_1(\vec{p}) + m_1}{2E_1(\vec{p})} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad G(\vec{p}) = \frac{\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{p}}{E_1(\vec{p}) + m_1} \quad (15.c)$$

Queremos destacar que (15) puede ser resuelta por el método descrito en /9/ y es una ecuación relativista para el electrón de valencia que incluye simultáneamente los efectos relativistas de una partícula y los efectos de correlación, y además satisface los requerimientos impuestos por la Electrodinámica Cuántica.

CONCLUSIONES

Se ha propuesto una ecuación que permite el cálculo de la energía y la función de onda por medio del método de los pseudopotenciales y que no presenta las dificultades relacionadas con la "enfermedad de Brown", además de ser susceptible de resolver numéricamente por el método propuesto en /9/.

BIBLIOGRAFÍA

1. Szasz, L.; G. Mc Ginn
J. Chem Phys 42, 2363, 1965.

$$h_+(1)\psi_1(1) = E \psi(1) \quad (13)$$

la ecuación (13) puede servir como aproximación cero de una teoría completamente relativista deducida de la Electrodinámica Cuántica y de la cual (8) es una aproximación, en particular $h_+(1)$ se reduce en el límite no relativista a:

$$h_{n.r}(1) = \frac{(\vec{p}_1^{OP})^2}{2m} + V_{ext}(1) + W \quad (14)$$

en virtud de que $\Lambda_+(1) \approx 1/7$ en dicho límite y además en la aproximación cuasirelativista conduce a la ecuación (1) dada en /5/. A los efectos de cálculo, resulta conveniente escribir (13) en el espacio de los momentum, dadas las características de los operadores de Casimir en esta representación; procediendo de manera similar a Sucher en /9/, llegamos a una ecuación de la forma:

$$E_1(\vec{p})\tilde{\phi}(\vec{p}) + \int d\vec{p}' K(\vec{p}, \vec{p}')\tilde{\phi}(\vec{p}') = E\tilde{\phi}(\vec{p}) \quad (15)$$

donde

$$K(\vec{p}, \vec{p}') = A_1(\vec{p}) \left[\tilde{V}(\vec{p}-\vec{p}') + G(\vec{p})\tilde{V}(\vec{p}-\vec{p}')G(\vec{p}) \right] A_1(\vec{p}') \quad (15.a)$$

$$\tilde{V}(\vec{p}-\vec{p}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{r} e^{-i(\vec{p}-\vec{p}')\cdot\vec{r}} [V_{ext} + W] \quad (15.b)$$

$$A_1(\vec{p}) = \left[\frac{E_1(\vec{p}) + m_1}{2E_1(\vec{p})} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad G(\vec{p}) = \frac{\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{p}}{E_1(\vec{p}) + m_1} \quad (15.c)$$

Queremos destacar que (15) puede ser resuelta por el método descrito en /9/ y es una ecuación relativista para el electrón de valencia que incluye simultáneamente los efectos relativistas de una partícula y los efectos de correlación, y además satisface los requerimientos impuestos por la Electrodinámica Cuántica.

CONCLUSIONES

Se ha propuesto una ecuación que permite el cálculo de la energía y la función de onda por medio del método de los seudopotenciales y que no presenta las dificultades relacionadas con la "enfermedad de Brown", además de ser susceptible de resolver numéricamente por el método propuesto en /9/.

BIBLIOGRAFÍA

1. Szasz, L.; G. Mc Ginn
J. Chem Phys 42, 2363, 1965.

2. _____
J. Chem Phys 45, 2898, 1966.
3. Tully, J.C.
Phys. Rev. 181, 7, 1969.
4. Weeks, J.D.; S.A.Rice
Chem Phys 49, 2741, 1968.
5. Szulkin, M.; J.Karnowski
J. Phys B 14 No. 24, 4729, 1981.
6. Grant, I.P.
Adv. Phys 19, 847, 1970.
7. Sucher, J.
Phys. Rev. A22, 348, 1980.
8. Hafner, P.; J.Schwartz
Phys B 11, 217, 1978.
9. Sucher, J.
Phys. Rev. A30, 703, 1984.