

ATOMOS DE DOS ELECTRONES EN EL ESTADO BASE: COMPARACION DE ALGUNAS PREDICCIONES TEORICAS

D. Campos

Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física
Bogotá, Colombia, S.A.

Resumen

Se utiliza el modelo de capa abierta propuesto por Eckart para determinar la energía del estado base de átomos de la sucesión isoelectrónica de helio. Los resultados se comparan con otros datos teóricos, incluyendo las energías calculadas recientemente por Tripathy, Padhy y Rai .

Abstract

The open-shell model proposed for Eckart is used for determining the ground-state energy of the isoelectronic sequence of helium. The results are compared with other theoretical data, including the energies calculated recently by Tripathy, Padhy and Rai.

1. INTRODUCCION

El átomo de helio se descubrió en la tierra en 1895, a pesar de que su existencia había sido sugerida después de la detección de líneas espectrales desconocidas en un eclipse solar en 1868 [3]. Este átomo y los integrantes de su sucesión isoelectrónica han sido estudiados intensivamente durante varias décadas, comenzando con los estudios variacionales de Hylleraas en 1929 y 1930 [4, 5]. Para la determinación de las funciones y valores propios se han utilizado diferentes aproximaciones, como el método variacional, la teoría de perturbaciones, una combinación de ambas técnicas [6], coordenadas hipersféricas.

El interés teórico se ha acrecentado en los últimos años, en particular por ser un problema mecánico cuántico de tres cuerpos, análogo al sistema clásico de tres cuerpos de la mecánica celeste. Este último sistema es especialmente importante en la física teórica, ya que las ecuaciones que rigen su dinámica no tienen en general solución analítica y la dinámica es caótica. Lo que se espera es que los átomos de dos electrones sirvan en el dominio de la física atómica como paradigma para estudiar las manifestaciones del caos clásico en las propiedades

mecánico cuánticas del sistema (espectro y funciones de onda); esto es, estos átomos podrían ser prototipos para entender lo que es el “caos cuántico”.

Desarrollar actividades en la temática del caos (clásico y cuántico) es importante, sobretodo si se considera que la teoría del caos es la tercera revolución de la física del presente siglo, después de la relatividad (especial y general) y de la mecánica cuántica [7]. En una etapa preliminar, en un programa de esta naturaleza, es conveniente comparar modelos antiguos y nuevos que han sido propuestos para simular la estructura electrónica del átomo en su estado base. Esta comparación no tiene que ver con la temática del caos, pero es un conocimiento que se debe tener para entender los nuevos ingredientes físicos que pueden intervenir en el problema y que conducen a fenómenos pertenecientes al dominio del caos cuántico.

El objetivo del presente artículo es comparar las predicciones del modelo de capa abierta propuesto por Eckart [1] en 1930 con el modelo de Thripathy, Padhy y Rai (TPR) sugerido en 1995 [2]. Ambos modelos se basan en funciones de onda con dos parámetros que se optimizan variacionalmente. Por lo tanto, la confrontación de resultados permite decidir sobre la preponderancia de un modelo sobre otro. Se presentarán igualmente datos más refinados provenientes de tratamientos variacionales con 246 términos y cálculos con base en la teoría de perturbaciones coleccionados por Hibbert [8], datos de Hylleraas [4, 5] y resultados de una aproximación que combina el método variacional y la teoría de perturbaciones [6].

Por razones pedagógicas desarrollamos en cierto detalle el modelo de Eckart, ya que constituye una excelente aplicación del método variacional y es susceptible de ser incluido en un curso introductorio de física atómica.

2. MODELO DE CAPA ABIERTA

Siguiendo a Eckart [1] consideraremos un átomo de dos electrones con espín electrónico total igual a cero ($S = 0$). Si la repulsión entre los electrones estuviera ausente, el átomo en el estado base se describiría en el modelo de partícula independiente por una función de onda formada como el producto de una función de espín $Q_{00}(\mu_1, \mu_2)$ por una función espacial

$$\Psi^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) := \sqrt{\frac{N_+}{2}} \left[\varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) + \varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2) \right], \quad (1)$$

donde las funciones

$$\varphi_a(\vec{r} | Z_a) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z_a}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Z_a}{a_0} r\right) \quad (2a)$$

$$\varphi_b(\vec{r} | Z_b) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z_b}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Z_b}{a_0} r\right), \quad (2b)$$

describen el estado base de átomos hidrogenoides de carga nuclear $Z_a e$ y $Z_b e$, respectivamente. Los orbitales están normalizados a uno, pero corresponden a cargas nucleares diferentes, de tal manera que la constante de normalización está dada por

$$N_+ = \frac{1}{1 + |S|^2}, \quad (3)$$

donde S es la integral de superposición entre los orbitales,

$$S(Z_a, Z_b) := \int \varphi_a^*(\vec{r}) \varphi_b(\vec{r}) d^3\vec{r} = 8 \frac{Z_a^{3/2} Z_b^{3/2}}{(Z_a + Z_b)^3}. \quad (4)$$

Las cantidades Z_a y Z_b actuarán como parámetros variacionales independientes, de tal manera que los dos electrones pueden experimentar grados diferentes de apantallamiento. El cálculo variacional producirá valores de Z_a y Z_b diferentes, lo cual indica la tendencia que tiene un electrón de estar más lejos del núcleo que el otro. Este fenómeno se conoce con el nombre de *efecto de correlación radial*.

El Hamiltoniano del átomo (carga nuclear Ze y dos electrones) lo descomponemos en la forma

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{H}^{(1)}, \quad (5a)$$

donde los hamiltonianos \hat{h}_1 y \hat{h}_2 describen al electrón uno (1) y al electrón dos (2) en presencia del núcleo de carga Ze y el último término representa la repulsión entre los electrones; esto es,

$$\hat{h}_1 := -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \quad (5b)$$

$$\hat{h}_2 := -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \quad (5c)$$

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (5d)$$

Lo que queremos es determinar los valores óptimos de los parámetros variacionales Z_a y Z_b , para lo cual se debe calcular en primer lugar el valor esperado de la energía con relación a la función de onda espacial $|\psi^+\rangle$,

$$E(Z_a, Z_b) = \left\langle \psi^+ \left| \hat{\mathcal{H}}^{(0)} \right| \psi^+ \right\rangle \quad (6a)$$

$$E(Z_a, Z_b) = N_+ \left[\frac{1}{2} (Z_a^2 + 2 Z_a Z_b S^2 + Z_b^2) - Z (Z_a + Z_b) (1 + S^2) \right. \\ \left. + 20 \frac{Z_a^3 Z_b^3}{(Z_a + Z_b)^5} + \frac{Z_a Z_b (Z_a^2 + 3 Z_a Z_b + Z_b^2)}{(Z_a + Z_b)^3} \right] \frac{e^2}{a_0}. \quad (6b)$$

A la luz del método variacional, los parámetros Z_a y Z_b se deben elegir de tal manera que minimicen el valor esperado de la energía $E(Z_a, Z_b)$ –dejando fijo el número atómico Z –,

$$\frac{\partial E(Z_a, Z_b)}{\partial Z_a} = 0, \quad \frac{\partial E(Z_a, Z_b)}{\partial Z_b} = 0. \quad (7)$$

El proceso variacional se simplifica mediante un cambio de variables $(Z_a, Z_b) \rightarrow (Z_a, \gamma)$, donde γ la definimos por la relación $Z_b = \gamma Z_a$. Asociado con esta transformación, obtenemos una nueva forma funcional para la energía (6b):

$$\mathcal{E}(Z_a, \gamma) := E(Z_a, \gamma Z_a) = Z_a A(Z, \gamma) + Z_a^2 B(\gamma). \quad (8)$$

En esta expresión, las funciones $A(Z, \gamma)$ y $B(\gamma)$ están dadas por las relaciones

$$A(Z, \gamma) := \frac{1}{1 + S^2} \left[\frac{20 \gamma^3}{(1 + \gamma)^5} + \frac{\gamma (1 + 3\gamma + \gamma^2)}{(1 + \gamma)^3} \right] - (1 + \gamma) Z \quad (9a)$$

$$B(\gamma) := \frac{1}{2(1 + S^2)} (1 + 2 S^2 \gamma + \gamma^2), \quad (9b)$$

donde la integral de superposición se transforma en

$$S(\gamma) := S(Z_a, Z_a \gamma) = 8 \frac{\gamma^{3/2}}{(1 + \gamma)^3}. \quad (9c)$$

Teniendo en cuenta la transformación $(Z_a, Z_b) \rightarrow (Z_a, \gamma)$ y usando la regla de la cadena encontramos que las ecuaciones (7) adoptan la forma

$$\frac{\partial \mathcal{E}(Z_a, \gamma)}{\partial Z_a} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}(Z_a, \gamma)}{\partial \gamma} = 0. \quad (10)$$

Como la energía $\mathcal{E}(Z_a, \gamma)$ es un polinomio cuadrático en Z_a , la primera ecuación (10) conduce a que el “valor óptimo” de Z_a esté dado por

$$Z_a = -\frac{1}{2} \frac{A(Z, \gamma)}{B(\gamma)}. \quad (11)$$

Con este valor la energía $\mathcal{E}(Z_a, \gamma)$ se convierte en

$$\mathcal{E}(\gamma) := \mathcal{E}\left(-\frac{A(Z, \gamma)}{2B(\gamma)}, \gamma\right) = -\frac{1}{4} \frac{A^2(Z, \gamma)}{B(\gamma)}, \quad (12)$$

donde γ es todavía un parámetro para optimizar variacionalmente exigiendo que se cumpla la segunda ecuación (10).

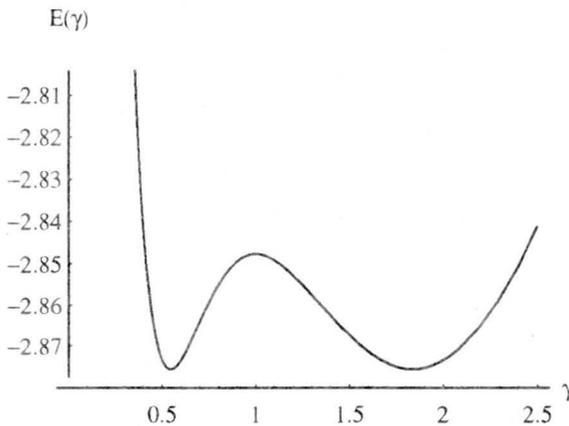


Figura 1. Gráfico de la función $\mathcal{E}(\gamma)$ en el caso de Helio, $Z = 2$. La energía se da en unidades atómicas.

Cuando se toma el caso de para-helio ($Z = 2$), la gráfica de $\mathcal{E}(\gamma)$ como función de γ tiene dos mínimos con el mismo valor de la energía (figura 1). Los valores numéricos se muestran en la tabla 1 (ϵ_0 es la unidad atómica de energía). Los valores óptimos de Z_a y Z_b se intercambian de un mínimo a otro debido a que los electrones son indistinguibles y la expresión de la energía tiene la propiedad de ser simétrica, $E(Z_a, Z_b) = E(Z_b, Z_a)$, respecto al intercambio de estos dos argumentos.

	Primer mínimo de $\mathcal{E}(\gamma)$	Segundo mínimo de $\mathcal{E}(\gamma)$
Z_a	2.18317	1.18853
Z_b	1.18853	2.18317
γ	0.544406	1.83687
Energía	$E = -2.87566 \epsilon_0$	$E = -2.87566 \epsilon_0$

Tabla 1. Resultados del cálculo variacional para el átomo de helio en el estado base, usando el modelo de capas abiertas.

La energía que se obtiene por este método es mucho mejor que la energía de un cálculo de Hartree-Fock, $E_{HF} = -2.862 \epsilon_0$. Debido a que los parámetros variacionales Z_a y Z_b son diferentes, el tratamiento descrito se conoce como *método de capas abiertas* para el átomo de Helio.

3. APLICACION A LA SUCESION ISOELECTRONICA DE HELIO

Por aplicación del método anterior podemos determinar la energía del estado base de átomos de la sucesión isoelectrónica de Helio. La energía resultante la comparamos con resultados variacionales con 246 términos y con cálculos de la teoría de perturbaciones coleccionados por Hibbert [8], con los resultados predichos por la fórmula de Hylleraas [5] y los datos del modelo TPR [2]. Los resultados de una aproximación que combina el método variacional y la teoría de perturbaciones [6] al igual que cálculos variacionales con una base de 2837 estados realizados en 1990 por Kleindienst y Enrich [9] coinciden en las cifras significativas con los datos citados por Hibbert e incluyen cifras significativas adicionales, pero para los fines del presente artículo es innecesario incluir tal información adicional en las tablas. Los valores incluidos en las tablas y asignados a Hylleraas los hemos determinado mediante la expresión [5]

$$E(Z) = \left(-Z^2 + \frac{5}{8} Z - 0.15744 + \frac{0.00876}{Z} - \frac{0.00274}{Z^2} \right) \epsilon_0, \quad (13)$$

la cual por ser una fórmula de interpolación puede eventualmente conducir a un valor por debajo de la energía experimental. Si (13) fuera estrictamente variacional, esta anomalía no podría ocurrir.

Para cada valor de Z se incluyen en las tablas los valores óptimos de (γ, Z_a, Z_b) que se obtienen al usar la expresión (12) y aplicar el proceso de optimización variacional al mínimo de la izquierda (figura 1), el cual tiene la ventaja de ser más estrecho que el de la derecha. Los valores correspondientes al mínimo de la derecha (de) no se incluyen en las tablas, pero se pueden obtener fácilmente por la substitución

$$(\gamma^{(de)}, Z_a^{(de)}, Z_b^{(de)}) = \left(\frac{1}{\gamma^{(iz)}}, Z_b^{(iz)}, Z_a^{(iz)} \right), \quad (14)$$

dejando esencialmente inmodificada la energía. Los valores de energía se dan en unidades atómicas, mientras que los demás parámetros son adimensionales.

$Z = 1$ H^-	Eckart TPR	Variacional Hylleraas	Perturbación
E	- 0.513302885 - 0.50552	- 0.527751016 - 0.52642	- 0.527750041
γ, Z_a, Z_b	0.272530072	1.03922997	0.283221418

$Z = 2$ He	Eckart TPR	Variacional Hylleraas	Perturbación
E	- 2.87566133 - 2.88403	- 2.903724377 - 2.903745	- 2.903724362
γ, Z_a, Z_b	0.5444058	2.18317084	1.18853087

$Z = 3$ Li^+	Eckart TPR	Variacional Hylleraas	Perturbación
E	- 7.24874786 - 7.25990	- 7.2799134126 - 7.27982444	- 7.279913387
γ, Z_a, Z_b	0.6309679	3.29490795	2.07898115

$Z = 4$ B_e^{2+}	Eckart TPR	Variacional Hylleraas	Perturbación
E	- 13.6229649 - 13.63527	- 13.655566238 - 13.6554213	- 13.655566206
γ, Z_a, Z_b	0.67993151	4.38973143	2.98471672

$Z = 5$ B^{3+}	Eckart TPR	Variacional Hylleraas	Perturbación
E	- 21.9975388 - 22.01048	- 22.030971580 - 22.0307976	- 22.030971543
γ, Z_a, Z_b	0.7127586	5.47343352	3.90123681

$Z = 6$ C^{4+}	Eckart TPR	Variacional Hylleraas	Perturbación
E	- 32.3722708 - 32.38562	-32.4062466018 - 32.4060561	- 32.406246562
γ, Z_a, Z_b	0.736847408	6.54909677	4.82568498

$Z = 7$ N^{5+}	Eckart TPR	Variacional Hylleraas	Perturbación
E	- 44.7470866 - 44.76071	- 44.7814451487 - 44.7812445	- 44.781445106
γ, Z_a, Z_b	0.755528335	7.61870055	5.75614414

$Z = 8$ O^{6+}	Eckart TPR	Variacional Hylleraas	Perturbación
E	- 59.1219523 - 59.13578	- 59.1565951227 - 59.1563878	- 59.156595077
γ, Z_a, Z_b	0.770594723	8.68345758	6.69142658

$Z = 9$ F^{7+}	Eckart TPR	Variacional Hylleraas	Perturbación
E	- 75.49685 - 75.51083	- 75.5317123639 - 75.5315005	- 75.531712317
γ, Z_a, Z_b	0.783080229	9.74432305	7.63058673

$Z = 10$ N_e^+	Eckart TPR	Variacional Hylleraas	Perturbación
E	- 93.8717695 - 93.88587	- 93.906806515 - 93.9065914	- 93.906806467
γ, Z_a, Z_b	0.793669322	10.8018395	8.5730886

Teniendo en cuenta los resultados indicados en las tablas concluimos lo siguiente:

1. El modelo TPR propuesto por Tripathy, Padhy y Rai [2] conduce a mejores resultados que el modelo de capa abierta de Eckart [1], excepto en el caso del ion H^- .
2. La fórmula de interpolación de Hylleraas es mejor que los modelos de Eckart y TPR, pero para el caso de helio ($Z = 2$) presenta una anomalía ya que conduce a un valor por debajo de la energía variacional. A la luz del principio variacional esta energía debe estar por encima de la energía verdadera (exacta), la cual según datos experimentales es dada por $E_{exp} = -2.90372 \epsilon_0$.
3. En el caso de helio ($Z = 2$) los modelos de Eckart y TPR conducen a mejores resultados que los generados por un cálculo de Hartree-Fock, el cual predice un valor de $E_{HF} = -2.862 \epsilon_0$.

4. DISCUSION

La esencia del método TPR [2] consiste en escribir el Hamiltoniano (5) en la forma

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)} = \hat{K}_1 + \hat{K}_2 + \hat{K}^{(1)}, \tag{15}$$

donde los dos primeros términos representan Hamiltonianos hidrogenoides distorsionados por la presencia de una contribución centrífuga,

$$\hat{K}_1 := -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - (Z - \beta) \frac{e^2}{r_1} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\gamma}{r_1^2}, \tag{16a}$$

$$\hat{K}_2 := -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - (Z - \beta) \frac{e^2}{r_2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\gamma}{r_2^2}. \quad (16b)$$

Para que el Hamiltoniano del sistema no se modifique, la perturbación debe estar dada por

$$\hat{K}^{(1)} = \frac{e^2}{r_{12}} - \beta e^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \gamma \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right). \quad (17)$$

Para describir el átomo en su estado base, la función de prueba TPR se elige como el producto de los estados ($1s$) correspondientes a los Hamiltonianos \hat{K}_1 y \hat{K}_2 , de tal manera que los parámetros (β , γ) actúan como cantidades variacionales con respecto a los cuales se minimiza la energía. La diferencia esencial entre este modelo y el de Eckart consiste en que el primero (TPR) incluye a través del parámetro γ una contribución debida a una barrera centrífuga efectiva, mientras que β continúa teniendo el caracter de un parámetro de apantallamiento en un modelo de capa cerrada. Ambos modelos tienen en cuenta la correlación entre los electrones, pero TPR parece ser más eficiente en este propósito, no obstante lo extraño que resulta que los valores del parámetro γ sean negativos. En efecto, Hamiltonianos de una partícula como (16a) y (16b) se han utilizado para describir átomos alcalinos, pero el parámetro γ es una cantidad positiva que se incluye para tener en cuenta la repulsión producida por los electrones del tronco atómico, la cual obliga al electrón de valencia a permanecer fuera de la región del tronco atómico.

Bibliografía

- [1] Eckart C 1930 *Phys. Rev.* **36** 878
- [2] Tripathy D N, Padhy B y Rai D K 1995 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **28** L41
- [3] Tayler R J 1995 *Contemp. Phys.* **36** 37
- [4] Hylleraas E A 1929 *Z. Phys.* **54** 347
- [5] Hylleraas E A 1930 *Z. Phys.* **65** 209
- [6] Arias de Saavedra F y Buendía E 1994 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 1277
- [7] Rañada A F (ed) 1990 Libros de Investigación y Ciencia, Scientific American: *Orden y Caos*, Prensa Científica: Barcelona
- [8] Hibbert A 1975 *Rep. Prog. Phys.* **38** 1217
- [9] Kleindienst H. y Emrich R 1990 *Int. J. Quantum Chem.* **37** 257.