

METODO VARIACIONAL EN EL ATOMO RELATIVISTA: ESTADO BASE DEL ION HELIOIDE II

J.J. Parera, R.E. Pinzón
Universidad de Oriente

RESUMEN

Este trabajo es continuación del presentado en artículo anterior, en el que se calculó analíticamente, empleando el método variacional de Rayleigh-Ritz y desarrollos en el parámetro pequeño: apantallamiento relativo, el estado básico del ion helioide multicargado descrito por hamiltoniano de tipo Breit con interacción coulombiana. Aquí se calcula el corrimiento por interacción magnética en sus dos aportes fundamentales: el debido a interacción magnética de primer orden y el de segundo orden, mezclado, magnético-coulombiano. Desde las expresiones analíticas se obtienen valores numéricos de estos corrimientos y de los debidos a interacción coulombiana de primer y segundo orden, así como de la carga efectiva que considera efectos relativistas y de la energía total para cargas nucleares en el intervalo: 10-100.

ABSTRACT

This work continues a previous one in which the ground-state of the multicharged helium ion, described by using a Breit type hamiltonian with Coulomb interaction, was calculated using the Rayleigh-Ritz's method and expansions in the small parameter: the relative screening. Here the magnetic shift of the level is calculated. Two contributions of this shift are considered: the magnetic in the first perturbative order, and the mixed level shift: Coulomb-magnetic. Numerical values of these shifts and of the level shifts due to Coulomb interactions in the first and the second perturbative orders are showed for

nuclear charges in the interval: 10-100. The numerical values of the nuclear effective charge, with relativistic effects, and of the total energy are also given.

INTRODUCCION

El desarrollo de técnicas experimentales para la obtención de iones altamente cargados y la necesidad práctica del estudio de sistemas en los cuales están presentes, v.gr. el plasma, ha reclamado del desarrollo de la teoría relativista de átomos.

La formulación estrictamente relativista del problema atómico sólo es posible con la aplicación de los métodos de la Electrodinámica Cuántica, /1/ pero los mismos son bastantes especializados y sólo explícitamente resolubles en sistemas de pocas partículas. El procedimiento más difundido para el cálculo relativista de sistemas multipartículas es el método de Hartree-Fock relativista, también denominado de Hartree-Fock-Dirac (HFD). /2/ El mismo usualmente se fundamenta desde la ecuación de Breit del sistema, aunque también se ha deducido desde la formulación cuantoelectrodinámica. /3/

En /4/ se introdujo una aproximación analítica simple para la resolución HFD del estado básico del ion helioide multicargado. Se

partió desde un hamiltoniano tipo Breit incluyendo solamente la interacción coulombiana entre electrones y obteniendo soluciones numéricas sólo para los primeros términos de los desarrollos en potencias $(\alpha Z)^2$, que son los fundamentales en el caso de sistemas de Z pequeña. Allí se obvió aspectos importantes del problema analizado, entre ellos:

- no se calcularon soluciones numéricas en el caso de Z elevada, y ciertamente es en este caso que nuestro modelo es más justo;
- no se incluyeron efectos debidos a la interacción magnética entre electrones, aunque en el caso de Z elevada esta se hace comparable a la coulombiana.

El objetivo del presente trabajo es resolver estas omisiones.
 SOLUCION CON INTERACCION COULOMBIANA.

El cálculo realizado en /4/ partió de la funcional energía.

$$E_C \Psi = \langle \Psi | \Psi \rangle^{-1} \langle \Psi | H_C | \Psi \rangle \quad (1)$$

donde

$$H_C = h_1 + h_2 + e^2/r_{12} \quad (2)$$

siendo $h_i = c \vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i + \beta_i mc^2 - Ze^2/r_i$, $i=1,2$, los hamiltonianos Dirac-Coulomb de los electrones. (1) se evaluó sobre las funciones bielectrónicas producto antisimetrizado de funciones Dirac-Coulomb $|1s^2\rangle$, en las que la carga nuclear se sustituyó por el parámetro ajustable β . La elección de tal función de ensayo, con comportamiento de estado ligado en el infinito, elimina energías del continuo inferior

y por ello resuelve la dificultad de no acotación por debajo de (1), presente en la aplicación del método variacional en el caso relativista. Con tal función de ensayo, la funcional (1) degenera en una función simple del parámetro $\beta : E_C(\beta)$. El cálculo del valor de β que minimiza a $E_C(\beta)$ sigue de la condición necesaria de extremo, que en el caso relativista conduce a una ecuación trascendente complicada. En /4/ logramos una resolución aproximada simple de la misma introduciendo una nueva variable Δ , definida $\beta = Z(1 - \Delta/Z)$. Físicamente representa el apantallamiento, como $\Delta < 1$ y en nuestro sistema $Z \gg 1$, es posible desarrollar en serie de potencias de Δ/Z y limitarnos a los primeros términos del desarrollo. En /4/ nos detuvimos en la potencia cuadrática, por lo que redujimos el problema trascendente de cálculo de las raíces a uno lineal algebraico. Más concretamente, en el desarrollo de $E_C(\Delta/Z)$ en potencias de Δ/Z , la contribución de los términos no interactuantes se desarrolló hasta la potencia cuadrática, mientras que la debida a la interacción coulombiana, considerando que es de orden $1/Z$ respecto a la anterior, se desarrolló hasta el término lineal. Para el apantallamiento se obtuvo la expresión, /4/

$$\Delta_C = \frac{-\gamma^3}{2\alpha(\alpha Z)_m} (k_C + f_C) I_C \quad (3)$$

donde

$$I_C = \alpha(\alpha Z)_m \frac{2^{1-4\gamma} \Gamma(4\gamma+1)}{(2\gamma+1)\Gamma^2(2\gamma+1)} F_C;$$

$$F_C = {}_2F_1(1, 4\gamma+1, 2\gamma+2; \frac{1}{2}) \quad (3a)$$

$$k_C = -1 + \frac{(\alpha Z)^2}{\gamma} \left\{ -4 \ln 2 + 4\gamma(4\gamma+1) - 4\gamma(2\gamma+1) - \frac{2}{2\gamma+1} \right\} \quad (3b)$$

$$f_C = \frac{(\alpha Z)^2}{\gamma} \left\{ -1/\gamma + \frac{1}{\gamma F_C} \left[\sqrt{\pi} \frac{\Gamma(2\gamma+2)}{\Gamma(2\gamma+1/2)} (\Psi(2\gamma+2) - \Psi(2\gamma+1)) - 1 \right] \right\} \quad (3c)$$

aquí ${}_2F_1$ es la función hipergeométrica de Gauss, $1/\Gamma$ es la conocida función gamma, $\gamma = \sqrt{1 - (\alpha Z)^2}$,

$\Psi(x) = \Gamma'(x)/\Gamma(x)$. Empleamos unidades relativistas, entonces $\alpha = \alpha c^2$.

El desarrollo de (3) en potencias $(\alpha Z)^2$ condujo al resultado $\Delta_C = 5/16 - 0.124 (\alpha Z)^2 + \dots$ (4)

(4) muestra que la primera corrección relativista debilita el apantallamiento no relativista. Para Z elevadas las siguientes correcciones relativistas son significativas y resulta interesante conocer el efecto relativista total sobre el apantallamiento. Para ello es necesaria la resolución numérica de (3). En la tabla 1 mostramos resultados de tal resolución. De (4) obtenemos el valor del apantallamiento no relativista: $\Delta_{NR} = 5/16 = 0.3125$; definamos $\Delta_{REL} = \Delta_C - \Delta_{NR}$. En la primera columna se especifican los valores de Z, en la segunda los de Δ_{REL} correspondientes a las Z precedentes. En la última columna se da Δ_C . Los valores calculados de Δ_{REL} muestran que el efecto relativista total sobre el apantallamiento, debido a la interacción coulombiana, es debilitarlo, tanto más mientras mayor es la Z. Es conocido que los efectos relativistas unielectrónicos en el campo externo de Coulomb contraen los orbitales hidrogenoides. /6/ Nuestros

resultados demuestran que los efectos relativistas debidos a la interacción coulombiana obran en sentido igual sobre el orbital bielectrónico, contrayéndolo.

TABLA 1

APANTALLAMIENTO POR INTERACCION COULOMBIANA

Z	Δ_{REL}	Δ_C
10	-0.0007	0.3118
40	-0.0108	0.3017
80	-0.0475	0.2650
100	-0.0815	0.2310

El desarrollo de la energía del sistema en potencias $\alpha c^2/Z$, condujo para los primeros términos al resultado

$$E_C = E^0 + \Delta E_C + \Delta E_{CC} \quad (5)$$

donde:

$$E^0 = 2m\gamma \quad (5a)$$

es la energía exacta no interactuante

$$\Delta E_C \equiv I_C \quad (5b)$$

con I_C dada por (3a), es la expresión relativista exacta del corrimiento del estado básico helioide por interacción coulombiana de primer orden. En la tabla 2, 2a columna, se dan valores del mismo para distintas Z, calculadas numéricamente desde (3a). El desarrollo de (5b) en potencias $(\alpha Z)^2$ condujo al resultado

$$\Delta E_C = \left[\frac{5}{8} + \frac{3}{4}(1 - \ln 2) (\alpha Z)^2 + \dots \right] \alpha (\alpha Z)_m \quad (5c)$$

El último término de (5) tiene expresión

$$\Delta E_{CC} = \frac{-\gamma^3}{4m(\alpha Z)^2} (k_C + f_C)^2 I_C^2 \quad (5d)$$

es la evaluación aproximada, en los marcos del esquema HFD, del corri-

miento del nivel básico helioide por interacción coulombiana de segundo orden. En la tabla 2, 3a columna, se muestran valores calculados numéricamente desde (5d). El desarrollo de (5d) en potencias de $(\alpha Z)^2$ conduce al resultado

$$\Delta E_{CC} = \frac{-25}{256} [1 + 0.71(\alpha Z)^2 + \dots] \alpha^2 m \quad (5e)$$

Una evaluación analítica más sofisticada del corrimiento energético de segundo orden por interacción

coulombiana de los electrones del estado básico helioide, dio resultado /7/

$$\Delta E_{CC}^Z = -0.15767 [1 + 2.38(\alpha Z)^2 + \dots] \alpha^2 m \quad (5f)$$

En las últimas columnas de la tabla 2 se muestran valores de la energía del estado básico helioide, según nuestro modelo: E_C y un cálculo numérico HFD en el esquema de Roothaan realizado en /8/: E_C^G

TABLA 2

CORRIMIENTOS ENERGETICOS POR INTERACCION COULOMBIANA Y ENERGIA TOTAL DEL ESTADO BASICO HELIOIDE (EN UNIDADES ATOMICAS)

Z	ΔE_C	ΔE_{CC}	E_C	E_C^G
10	6.262	-0.098	-93.969	-93.983
18	11.322	-0.099	-314.186	-314.200
40	25.829	-0.104	-1609.890	
60	40.522	-0.114	-3750.956	
80	58.096	-0.131	-7006.419	
100	81.741	-0.167	-11796.814	

CORRIMIENTO ENERGETICO POR INTERACCION MAGNETICA

Como precisamos en la introducción, la formulación rigurosa del problema relativista reclama de la aplicación de las técnicas de la Electrodinámica Cuántica. En ella el movimiento de partículas se describe mediante los propagadores cuantoelectrodinámicos y sus interacciones por el intercambio de fotones. Como se conoce, en la Teoría Electromagnética hay distintas calibraciones para los potenciales electromagnéticos y por ende distintas formas posibles de expresar el propagador fotónico.

La traducción del tratamiento cuantoelectrodinámico a los procedimientos cuantomecánicos tradicionales no es inmediata, en particular la introducción de potenciales para describir las interacciones cuantoelectrodinámicas. A esta tarea se le ha dedicado esfuerzo considerable. /1/ Los potenciales usados para describir las interacciones cuantoelectrodinámicas es necesario introducirlos para cada orden perturbativo. En primer orden perturbativo, empleando calibración Coulomb, aparecen dos potenciales para describir la interacción: el instantáneo coulombiano

y otro que incluye la interacción magnética de primer orden y efectos de retardo, usualmente conocido como potencial de Breit. La parte magnética tiene expresión

$$v_M = -e^2 \frac{\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_2}{r_{12}} \quad (6)$$

Resulta que para el estado básico helioide el potencial de Breit se reduce a v_M . (6) Los efectos del mismo sobre la distribución de niveles de energía, según su definición, deben incorporarse en primer orden perturbativo. Acerca de su posible utilización en órdenes perturbativos superiores al primero, y en particular sobre su inclusión en el campo autoconsistente HFD se ha producido interesante discusión. /9, 3, 10/

El corrimiento del nivel básico helioide debido a la interacción magnética de primer orden v_M , ha sido calculado con expresión analítica exacta, el resultado /11/

$$\Delta E_M = I_M \quad (7)$$

donde

$$I_M = K_M F_M \quad (7a)$$

$$K_M = \alpha (\alpha Z)^3 m \frac{2^{1-4\gamma} \Gamma(4\gamma+1)}{3(\gamma+1) \Gamma^2(2\gamma+1)} \quad (7b)$$

$$F_M = {}_2F_1(1, 4\gamma+1, 2\gamma+3; \frac{1}{2}) \quad (7c)$$

El desarrollo de (7) en potencias $(\alpha Z)^2$ conduce al resultado

$$\Delta E_M = \frac{1}{4} [1 + (10 - 14 \ln 2) (\alpha Z)^2 + \dots] \alpha (\alpha Z)^3 m \quad (7c)$$

En la tabla 3, 2a columna, se muestran valores de ΔE_M , obtenidos por evaluación numérica de (7) para distintas Z.

El corrimiento energético debido a (6) en el modelo aquí discutido, en primer orden perturbativo, se expresa por el elemento matricial de (6) con la función de onda obtenida. Como ésta es el producto antisimetrizado de funciones hidrogenoides con carga nuclear Z sustituida por la carga efectiva $Z_C = Z(1 - \frac{\Delta C}{Z})$ y ΔC dada por (3), dicho corrimiento se expresa por (7) con Z sustituida por Z_C , esto es

$$\Delta E_{Mag} = I_M(Z_C) \quad (8)$$

aquí $I_M(Z_C) = K_M(Z \rightarrow Z_C) F_M(Z \rightarrow Z_C)$.

Como $\frac{\Delta C}{Z} \ll 1$ en los sistemas del interés de los autores, es posible desarrollar (8) en potencias de este parámetro, limitándose a las primeras. Para K_M un simple cálculo conduce al resultado

$$K_M(Z_C) = K_M [1 + k_M \frac{\Delta C}{Z} + \dots] \quad (9)$$

donde

$$k_M = -3 + \frac{(\alpha Z)^2}{\gamma} \left\{ -4 \ln 2 + 4 \Psi(4\gamma+1) - 4 \Psi(2\gamma+1) - \frac{1}{\gamma+1} \right\} \quad (9a)$$

El desarrollo de $F_M(Z_C)$ es más laborioso. Empleando fórmulas de recurrencia para las funciones ${}_2F_1$ con parámetros variados en la unidad y expresiones de las mismas para el argumento $\frac{1}{2}$, a través de funciones gamma, /5/

arribamos a la identidad

$$F_M(Z_C) = \frac{{}_2F_1(Z_C+2)}{{}_2F_1(Z_C-1)} \left\{ \frac{\Gamma(2\gamma_C+2)}{\Gamma(2\gamma_C+\frac{1}{2})} \frac{\gamma_C + \frac{1}{2}}{\gamma_C} - \frac{3\gamma_C + \frac{1}{2}}{\gamma_C} \right\} \quad (10)$$

con $\gamma_C = \sqrt{1 - (\alpha Z_C)^2}$. Desarrollando (10) en potencias de $\Delta C/Z$ se obtiene.

$$F_M(Z_C) = F_M \left[1 + f_M \frac{\Delta \sigma}{Z} + \dots \right] \quad (11)$$

donde

$$f_M = \frac{(\alpha Z)^2}{\gamma} \left\{ \frac{1}{\gamma+1} - \frac{1}{\gamma-\frac{1}{2}} \right\} + \left[1 + \frac{3\gamma + \frac{1}{2}}{\gamma F_M(Z)} \frac{(2\gamma+2)}{(2\gamma-1)} \right] \left[2\gamma(2\gamma+1) - 2\gamma(2\gamma+\frac{1}{2}) + \frac{-\frac{1}{2}}{\gamma(\gamma+\frac{1}{2})} \right] + \frac{\gamma+1}{\gamma^2(2\gamma-1) F_M} \quad (11a)$$

Sustituyendo (9) y (10) en (8) obtenemos, hasta el primer orden en $\frac{\Delta \sigma}{Z}$.

$$\Delta E_{Mag} = \Delta E_M + \Delta E_{MC} \quad (12)$$

donde ΔE_M se dió en (7) y el último término tiene expresión

$$\Delta E_{MC} = \frac{-\gamma^3}{2m(\alpha Z)^2} (k_C + f_C)(k_M + f_M) I_C I_M \quad (13)$$

(13) es la expresión de la evaluación aproximada, dentro del modelo HFD, del corrimiento energético del estado básico helioide por interacción de segundo orden mixta: coulombiana-magnética. En la tabla 3, 3a columna, se muestran valores obtenidos por resolución numérica de (13) para distintas Z. En la misma tabla, en las últimas columnas se muestran valores del corrimiento magnético ΔE_{Mag} obtenido mediante nuestro modelo y en el trabajo /8/: ΔE_{Mag}^G .

TABLA 3

CORRIMIENTOS ENERGETICOS POR INTERACCION MAGNETICA DEL ESTADO BASICO HELIOIDE (EN UNIDADES ATOMICAS)

Z	ΔE_M	ΔE_{MC}	ΔE_{Mag}	ΔE_{Mag}^G
10	0.01333	-0.00125	0.01208	0.01211
18	0.07804	-0.00407	0.07397	0.07400
40	0.87465	-0.02063	0.85402	
60	3.06002	-0.04937	3.01065	
80	7.68669	-0.10304	7.58365	
100	16.49652	-0.27638	16.22013	

El desarrollo de (13) en potencias de $(\alpha Z)^2$ conduce al resultado

$$\Delta E_{MC} = \frac{-15}{64} \left[1 + \left(\frac{103}{5} \ln 2 - \frac{21}{15} \right) \right] \alpha^2 (\alpha Z)^2 m \quad (14)$$

cuyo aporte fundamental: $-0.2344 \alpha^2 (\alpha Z)^2 m$ es cercano al resultado de un cálculo analítico exacto del mismo /7/: $-0.2568 \alpha^2 (\alpha Z)^2 m$.

CONCLUSIONES

De la comparación de los resultados numéricos obtenidos en este trabajo para la energía del estado básico helioide y los del cálculo HFD más sofisticado realizado en /8/ --que construye el orbital unieletrónico superposición de varios orbitales de Slater-- , constatamos lo adecuado del modelo uti-

lizado a pesar de la simplicidad de la función de ensayo empleada. Conociendo que para el estado básico helioide la energía de correlación ΔE_{corr} es de orden: -0.05 u.a., resulta que la diferencia de nuestros resultados respecto a los de /8/ es menor que ΔE_{corr} , que de hecho cualquier modelo Hartree-Fock omite. No obstante, los valores de la energía obtenidos en /8/ son mejores a los nuestros, esto es evidente pues son menores y el método variacional siempre aproxima la energía por encima.

La precisión relativa de los valores aquí obtenidos incrementa con el aumento de Z , pues en ese caso se refuerza el carácter hidrogenoide de los electrones. Esto se evidencia de la comparación de las energías aportadas por ambos métodos para $Z=10$ y 18 .

Un detalle que es explícito en la expresión de la energía, (5) es que la solución Hartree-Fock de un sistema considera exacta la primera corrección por interacción coulombiana. Las correcciones sucesivas sólo se incluyen aproximadamente. Aquí al detener los desarrollos en la potencia cuadrática del parámetro $\Delta c/Z$, sólo se considera hasta la segunda corrección por interacción coulombiana. Esta es otra causa que separa nuestros valores de la energía de los obtenidos en /8/. Aunque considerando que el corrimiento energético por interacción coulombiana de tercer orden es proporcional a $\frac{1}{Z^3}$, para

sistemas de Z elevada, que son los de nuestro interés, esta corrección y siguientes parece que aportan en cifras significativas a la derecha de la cifra que señala la diferencia con los valores obtenidos en /8/.

En el caso del corrimiento magnético es aún mayor la cercanía de los valores obtenidos que los de /8/.

Un aspecto de interés a abordar en futuro trabajo es el análisis de la incorporación de la interacción magnética en el proceso variacional, que en los marcos de nuestro modelo corresponde a su inclusión en el campo autoconsistente HFD. Desde el punto de vista del análisis de los efectos relativistas sobre el apantallamiento, tal generalización es una necesidad, pues la interacción magnética comienza a aportar en el mismo orden que los efectos relativistas en la interacción coulombiana.

BIBLIOGRAFIA

1. BRAUN, M.A.; A.D. GURCHUMELIA.; U.I. SAFRONOVA.: Relativistskaya Teoria Atoma, Nauka, Mosckva, 1984.
2. GRANT, I.P.: "Relativistic calculations of atomic structure" en Adv. Phys., No. 82, vol. 19, pp. 747-75, 1970.
3. BUCHMÜLLER, W.: "Variational approach to bound states in Quantum Electrodynamics" en Phys. Rev. A, No. 5, vol. 18, pp. 1784-92, may, 1978.
4. PARERA, J.J.: "Método variacional en el átomo relativista: estado base del ion helioide en aproximación escalera Coulomb" en Rev. Cubana de Química; no. 3, vol. V, 1989.

5. LUKE, Y.L.: Mathematical Functions and their Approximations Ac. Press, New York, 1975.
6. GRANT, I.P.: "Incidence of relativistic effects in atoms" en Relativistic effects in atoms, molecules and solids, editor G.L. Malli, Plenum Press, New York, 1983.
7. ZAPRIAGAEV, S.A.; N.L.MANAKOV ; V.G.PALCHIKOV.: "Primenenie relativistskoy kulonovskoy funktsii Grina k raschetu korreliatsionnykh effektov v mnogozariadnykh ionakh. Energia osnovnogo sostoyaniya He-podobnogo iona" en Opt. i. Spekt., No. 3, vol. 52, pp. 414-20, 1982.
8. GOLDMAN, S.P.: "Variational Dirac-Hartree-Fock method: results for the He, Be, C and Ne isoelectronic sequences" en Phys. Rev. A, no. 1, vol. 37 pp. 37-45, jan. 1988.
9. MANN, J.; W. JOHNSON : "Breit interaction in the multielectronic atom" en Phys. Rev. A, no. 1, vol. 4, pp. 41-47, jan. 1971.
10. PARERA, J.J.: "Efectos cuantoelectrodinámicos en la interacción entre electrones atómicos: empleo del potencial de Breit en segundo orden perturbativo" en Rev. Cub. de Física (futura publicación).
11. SAFRONOVA, U.I.; L.N.LABSOVSKY: "Magnitnyi sdbig osnovnovo sostoyaniya geliopodobnykh ionov en Inst. Spekt. Ak. Nauk. SSSR. prep. no. 13, pp. 1, 1973.