



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**ANALISIS DE UN MODELO RELATIVISTA SIMPLE PARA
CALCULOS ATOMICOS Y MOLECULARES.**

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

ARTURO JOAQUIN AGUILAR ANCONA

México, D. F.

1981



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

		Pág.
CAPITULO I	INTRODUCCION	1
CAPITULO II	SIMPLIFICACION DE LA ECUACION DE DIRAC PARA UN CAMPO CENTRAL.	11
2.1.	Separación de la ecuación de Dirac	13
2.2.	Método de Cowan y Griffin	19
2.3.	El Hamiltoniano de Pauli	21
CAPITULO III	POTENCIAL LOCAL ESTADISTICO.ATOMOS	25
3.1.	Los métodos X_{α} y $X_{\alpha\beta}$	25
3.2.	Método numérico	30
3.3.	Resultados de los cálculos atómicos	37
CAPITULO IV	MOLECULAS AH_4 EN LA APROXIMACION DE UN SOLO CENTRO	45
4.1.	La aproximación de un sólo centro	45
4.2.	Resultados y conclusiones	46
BIBLIOGRAFIA		55

Capítulo 1

CAPITULO I

Introducción.

La ecuación de Schrodinger nos proporciona un fundamento teórico para la solución de una gran variedad de problemas en física y en química. A través de ella y en combinación con el principio de exclusión de Pauli (función de onda de muchos cuerpos totalmente antisimétrica), se puede describir, en principio, la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos. Sin embargo dada su naturaleza no-relativista, la descripción de aquellos sistemas que contienen átomos de número atómico (Z) elevado (aproximadamente $Z > 58$) no es satisfactoria. Es decir, a medida que Z crece, el campo generado por el núcleo va siendo más intenso y los electrones, especialmente los de core se mueven con mayor velocidad, de manera que los efectos relativistas son cada vez más acentuados.

En 1927 Dirac atacó el problema de encontrar una ecuación de onda relativista a partir de la forma

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\underline{r}, t) = H\psi(\underline{r}, t) \quad (1.1)$$

La ecuación relativista que relaciona la energía y el momento de una partícula es

$$E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4 \quad (1.2)$$

por lo tanto el hamiltoniano clásico relativista para una par-

tícula libre es la raíz cuadrada positiva del lado derecho de esta ecuación. Sin embargo, substituyendo esto en la ecuación (1.1) y reemplazando \underline{p} por $-i\hbar \underline{\nabla}$ la ecuación resultante

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(\underline{r}, t) = \left\{ -\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m^2 c^4 \right\}^{1/2} \phi(\underline{r}, t) \quad (1.3)$$

no es simétrica con respecto a las derivadas de espacio y tiempo y por lo tanto no es relativista. Por eso Dirac modificó el hamiltoniano de manera que fuese lineal en las derivadas espaciales.

Para una partícula libre el hamiltoniano más simple que es lineal en los términos de momento y masa está dado por

$$H = -c \underline{\alpha} \cdot \underline{p} - \beta m c^2 \quad (1.4)$$

donde

$$\underline{\alpha} = \alpha_{x_i} + \alpha_{y_j} + \alpha_{z_k} \quad \underline{p} = p_{x_i} + p_{y_j} + p_{z_k}$$

Substituyendo la Ec. (1.4) en la Ec. (1.1) se llega a la ecuación de onda

$$\{E + c \underline{\alpha} \cdot \underline{p} + \beta m c^2\} \phi = 0 \quad (1.5)$$

o

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \{i\hbar c \underline{\alpha} \cdot \underline{\nabla} + \beta m c^2\} \phi = 0 \quad (1.6)$$

Como queremos que las Ecs. (1.5) o (1.6) describan a

una partícula libre, no pueden existir en el hamiltoniano términos que dependan de las coordenadas del espacio o del tiempo, ya que dichos términos tendrían la propiedad de ser energías dependientes del espacio y del tiempo dando lugar así a fuerzas. Además, las derivadas de espacio y tiempo no deben aparecer en la α y en la β ya que estas Ecs. deben ser lineales en estas derivadas. Por lo tanto α y β deben ser independientes de \underline{r} , t , \underline{p} y E y conmutar con todos ellos. Esto no significa que α y β deban ser números ya que no es necesario que conmuten entre sí.

Si multiplicamos la Ec. (1.5) por la izquierda por

$$\{ E - c \underline{\alpha} \cdot \underline{p} - \beta m c^2 \} \quad \text{se obtiene que}$$

$$\left\{ E^2 - c^2 \{ \alpha_x^2 p_x^2 + \alpha_y^2 p_y^2 + \alpha_z^2 p_z^2 + [\alpha_x \alpha_y + \alpha_y \alpha_x] p_x p_y + \right.$$

$$+ [\alpha_y \alpha_z + \alpha_z \alpha_y] p_y p_z + [\alpha_z \alpha_x + \alpha_x \alpha_z] p_z p_x \} - m^2 c^4 \beta^2 -$$

$$\left. - m c^2 \{ [\alpha_x \beta + \beta \alpha_x] p_x + [\alpha_y \beta + \beta \alpha_y] p_y + [\alpha_z \beta + \beta \alpha_z] p_z \} \right\} \psi = 0$$

(1.7)

como para una partícula libre esta ecuación debe ser igual a

$$E^2 \psi = \{ c^2 p^2 + m^2 c^4 \} \psi \quad (1.8)$$

la $\underline{\alpha}$ y la β deben satisfacer las siguientes relaciones

$$\alpha_x^2 = \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = \beta^2 = 1$$

$$\alpha_x \alpha_y + \alpha_y \alpha_x = \alpha_x \alpha_z + \alpha_z \alpha_x = \alpha_z \alpha_x + \alpha_x \alpha_z = 0 \quad (1.9)$$

$$\alpha_x \beta + \beta \alpha_x = \alpha_y \beta + \beta \alpha_y = \alpha_z \beta + \beta \alpha_z = 0$$

ya que $\underline{\alpha}$ y β anticonmutan entre ellas, no pueden ser números, sin embargo pueden expresarse en términos de matrices.

Así lo primero que notamos es que como el hamiltoniano de la Ec. (1.4) es hermitiano, cada una de las cuatro matrices $\underline{\alpha}$, β deben ser hermitianas y por lo tanto cuadradas.

Los eigenvalores de las cuatro matrices son +1 y -1 ya que el cuadrado de cualquiera de ellas vale 1. Arbitrariamente se puede seleccionar β como una matriz diagonal y se puede representar bajo la forma

$$\left(\begin{array}{ccc|ccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{array} \right) \quad (1.10)$$

6 esquemáticamente

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

Si bien, el elemento j_1 de la ecuación

$$\alpha_x \beta + \beta \alpha_x = 0$$

es

$$(\alpha_x)_{j_1} (\beta_1 + \beta_1) = 0 \quad (1.12)$$

β_1 y β_1 son dos de los eigenvalores de β , si $\beta_1 = \beta_1$, entonces $(\alpha_x)_{j_1}$ es igual a cero mientras que si β_1 y β_1 tienen signos opuestos $(\alpha_x)_{j_1}$ puede ser diferente de cero. Por lo tanto la matriz para α_x puede ser escrita en la forma

$$\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & \alpha_{x1} \\ \alpha_{x2} & 0 \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

donde α_{x1} tiene n renglones y m columnas y α_{x2} tiene m renglones y n columnas. Ya que el cuadrado de esta es una matriz unidad

$$\alpha_{x1} \alpha_{x2} = I \quad (1.14)$$

$$\alpha_{x_2} \alpha_{x_1} = 1 \quad (1.15)$$

La matriz unidad dada por la Ec. (1.14) contiene n renglones y n columnas, mientras que la matriz unidad de la Ec (1.15) contiene m renglones y m columnas. Se puede demostrar - que si n, m es igual a 1, 2 ó 2, 1 las Ecs. (1.14) y (1.15) no se pueden satisfacer. Por lo tanto se considerarán las posibilidades $n = m = 1$ y $n = m = 2$.

Las matrices de spin de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

constituyen un conjunto de tres matrices con $n = m = 1$, que anticonmutan y que satisfacen las Ecs.

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z \quad (1.17)$$

junto con dos relaciones similares obtenidas al permutar x , y y z . Cualquier matriz con dos columnas y dos renglones - contiene cuatro elementos y por lo tanto puede expresarse como una combinación lineal de las cuatro matrices σ_x , σ_y , σ_z y 1 que son linealmente independientes y así, se puede demostrar que no existe una cuarta matriz que anticonmute con σ_x , σ_y , σ_z .

En el caso $m = n = 2$ si tomamos por simplicidad

$\alpha_{x1} = \alpha_{x2}$ etc. entonces las Ecs. (1.14) y (1.15) se convierten en $\alpha_{x1}^2 = 1$ y la Ec. $\alpha_x \alpha_y + \alpha_y \alpha_x = 0$ se convierte en $\alpha_{x1} \alpha_{y1} + \alpha_{y1} \alpha_{x1} = 0$. A partir de estas relaciones y de otras similares que se obtienen permutando x , y y z podemos identificar a α_{x1} con α_x , etc. Y así, llegamos a la representación matricial explícita de β y $\underline{\alpha}$

$$\beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1.18)$$

$$\alpha_z = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \alpha_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\alpha_x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.18)$$

Debido a esta naturaleza matricial de $\underline{\alpha}$ y β las Ecs. (1.15) y (1.16) no tienen ningún significado, a menos que la función de onda Ψ sea a su vez una matriz con cuatro renglones y una sola columna, es decir

$$\Psi(r,t) = \begin{bmatrix} \psi_1(r,t) \\ \psi_2(r,t) \\ \psi_3(r,t) \\ \psi_4(r,t) \end{bmatrix} \quad (1.19)$$

Así, las Ecs. (1.5) y (1.6) son equivalentes a cuatro ecuaciones diferenciales parciales de primer orden, lineales y homogéneas en las cuatro ψ 's.

En el caso de un campo central la ecuación de Dirac tomará la forma²

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (1.20)$$

donde

$$H = -c \underline{\alpha} \cdot \underline{p} - \beta mc^2 + V(r) \quad (1.21)$$

En el capítulo II se mostrará cómo dicha ecuación - de cuatro componentes se puede simplificar a una de dos componentes. No obstante esta simplificación, para un sistema de muchos cuerpos necesitamos recurrir a algunas aproximaciones en la descripción de $V(r)$. Así, podemos determinar $V(r)$

como en el método de Hartree-Fock. Esta técnica se denomina - Dirac-Hartree-Fock (DHF). O bien, el potencial de intercambio puede aproximarse por un intercambio local del tipo gas de -- electrónes. Esta técnica se denomina Dirac-Slater³ (DS).

Sin embargo ambos métodos requieren del cálculo de dos componentes, una mayor y otra menor. La componente mayor se reduce a la función de onda radial ordinaria en el límite no-relativista y representa la componente básica para describir la estructura electrónica; por ejemplo, en el uranio la integral sobre la componente mayor contiene 91.25 unidades de carga mientras que la componente menor contiene 0.75 unidades de carga⁴. Esto nos indica que debe existir algún tipo de aproximación de manera que el problema relativista se reduzca a - la búsqueda de una sola componente.

Como veremos en el capítulo II Cowan y Griffin⁵ han diseñado un método en el que precisamente, en el proceso de autoconsistencia, solo interviene una componente. En este método las correcciones de masa-velocidad y de Darwin aparecen en el hamiltoniano, de manera que la función de onda obtenida contiene los efectos relativistas más importantes. La interacción spin-órbita se trata posteriormente por teoría de perturbaciones a primer orden. Es importante destacar que el método propuesto por Cowan y Griffin es más general que la teoría de Pauli, como se vera en el capítulo II.

Wood y Boring⁴ han utilizado este método en combinación con un potencial local estadístico. De esta manera se -- eliminan los problemas principales de un cálculo relativista;

en lugar de dos componentes solo se calcula una y en lugar de trabajar con un potencial de intercambio no local y diferente para cada orbital se trabaja con un potencial local promedio. Los resultados obtenidos por Wood y Borning en átomos pesados fueron altamente satisfactorios.

El objeto de este trabajo consiste en utilizar dicho método para la predicción de propiedades de moléculas que contienen átomos pesados. Así, presentaremos en el capítulo II - los aspectos básicos del método de Cowan y Griffin y mostraremos que la teoría de Pauli es un caso particular de este. En el capítulo III aplicaremos el método en conjunción con el potencial estadístico $X_{\alpha\beta}$ para calibrar el grado de precisión. Finalmente en el capítulo IV se presentarán los resultados obtenidos para la serie de moléculas metano a plumbano utilizando la aproximación de un solo centro. La razón por la cual se eligió esta serie de moléculas obedece a que existen cálculos similares DHF con los cuales se puede comparar.⁶

en lugar de dos componentes solo se calcula una y en lugar de trabajar con un potencial de intercambio no local y diferente para cada orbital se trabaja con un potencial local promedio. Los resultados obtenidos por Wood y Boring en átomos pesados fueron altamente satisfactorios.

El objeto de este trabajo consiste en utilizar dicho método para la predicción de propiedades de moléculas que contienen átomos pesados. Así, presentaremos en el capítulo II - los aspectos básicos del método de Cowan y Griffin y mostraremos que la teoría de Pauli es un caso particular de este. En el capítulo III aplicaremos el método en conjunción con el potencial estadístico $X_{\alpha\beta}$ para calibrar el grado de precisión. Finalmente en el capítulo IV se presentarán los resultados obtenidos para la serie de moléculas metano a plumbano utilizando la aproximación de un solo centro. La razón por la cual se eligió esta serie de moléculas obedece a que existen cálculos similares DHP con los cuales se puede comparar.⁶

Capítulo 11

CAPITULO II

Simplificación de la Ecuación de Dirac para un campo central.

La ecuación de Dirac para un electrón que se mueve en el campo generado por el núcleo y los $n-1$ electrones restantes, en ausencia de cualquier otro campo esta dada por

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi \quad (2.1)$$

$$H = -c \underline{\alpha} \cdot \underline{p} - \beta m c^2 + V(r) \quad (2.2)$$

En este caso \underline{L} (el momento angular orbital) no conmuta con H , ya que si calculamos la rapidez de cambio de \underline{L} tenemos

$$i\hbar \frac{\partial L_x}{\partial t} = L_x H - H L_x = \quad (2.3)$$

$$= -c \alpha_y \{y p_z - z p_y\} p_x - p_x \{y p_z - z p_y\} = i\hbar c \{ \alpha_z p_y - \alpha_y p_z \}$$

ya que \underline{L} conmuta con cualquier operador esféricamente simétrico tal como $V(r)$. Sin embargo es posible definir un momen

to angular total que sea constante en un campo central. Es decir, debemos encontrar otro operador tal que el conmutador de su componente x con H sea el negativo del lado derecho de la Ec. (2.3). Así, la suma de tal operador y \underline{L} será una constante del movimiento y puede interpretarse como un momento angular total.

Para encontrar dicho operador introducimos unas nuevas matrices de spin σ'_x , σ'_y y σ'_z que contienen cuatro renglones y cuatro columnas y que están dadas por

$$\underline{\sigma}' = \begin{pmatrix} \underline{\sigma} & 0 \\ 0 & \underline{\sigma} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

De las Ecs. (1.16) y (1.17), encontramos que σ'_x conmuta con α_x y β , aún cuando no conmuta con las otras componentes de α

$$\begin{aligned} \sigma'_x \alpha_y - \alpha_y \sigma'_x &= \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & \alpha_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & \alpha_x \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 0 & i\sigma_z \\ i\sigma_z & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_z \\ -i\sigma_z & 0 \end{pmatrix} = 2i\alpha_z \end{aligned}$$

La rapidez de cambio de $\underline{\sigma}'$ está dada por

$$i\hbar \frac{d\sigma'_x}{dt} = \sigma'_x H - H \sigma'_x = -2ic \{ \alpha_x p_y - \alpha_y p_x \} \quad (2.5)$$

por lo tanto de las Ecs. (2.3) y (2.5) podemos observar que $\underline{L} + \frac{1}{2} \hbar \underline{\sigma}'$ conmuta con H y puede ser tomado por lo tanto como el momento angular total. De hecho

$$\underline{S} = \frac{1}{2} \hbar \underline{\sigma}' \quad (2.6)$$

es el momento angular de spin del electrón.

2.1 Separación de la Ecuación de Dirac.

La Ecuación de Dirac para un campo central puede separarse en coordenadas esféricas, sin que esto implique ninguna aproximación.

El procedimiento es más complicado que en la ecuación de Schrödinger por la interdependencia entre los momentos angulares orbital y de spin.

Comenzaremos por definir un operador de momento radial

$$p_r = r^{-1} (\underline{r} \cdot \underline{p} - i\hbar) \quad (2.7)$$

y

$$\alpha_r = r^{-1} (\underline{\alpha} \cdot \underline{r}) \quad (2.8)$$

También definimos un operador k relacionado con el momento angular total,

$$\hbar k = \beta (\underline{\sigma}' \cdot \underline{L} + \hbar) \quad (2.9)$$

donde $\underline{L} = \underline{r} \times \underline{p}$. Puede demostrarse (utilizando la relación

$$(\underline{\alpha} \cdot \underline{B})(\underline{\alpha} \cdot \underline{C}) = \underline{B} \cdot \underline{C} + i \underline{\sigma}' \cdot (\underline{B} \times \underline{C})$$

donde \underline{B} y \underline{C} conmutan con $\underline{\alpha}$ pero no necesariamente entre ellas) por substitución directa que

$$\alpha_r \rho_r + i \hbar r^{-1} \alpha_r \beta k = \underline{\alpha} \cdot \underline{p} \quad (2.10)$$

y así el hamiltoniano de la Ec. (2.2) se convierte en

$$H = -c \alpha_r \rho_r - \frac{i \hbar c}{r} \alpha_r \beta k - \beta m c^2 + V \quad (2.11)$$

Utilizando las definiciones (2.7) y (2.8) se puede demostrar que

$$\alpha_r k - k \alpha_r = 0 \quad (2.12)$$

y que

$$\beta k - k \beta = 0 \quad (2.13)$$

lo que muestra que k conmuta con el hamiltoniano de la Ec. (2.11) y por lo tanto es una constante del movimiento. Los eigenvalores de k pueden obtenerse elevando al cuadrado la Ec. (2.9)

$$\hbar^2 k^2 = (\underline{\sigma}' \cdot \underline{L})^2 + 2\hbar(\underline{\sigma}' \cdot \underline{L}) + \hbar^2 = \left(\underline{L} + \frac{1}{2}\hbar \underline{\sigma}'\right)^2 + \frac{1}{4}\hbar^2 \quad (2.14)$$

La cantidad $\left(\underline{L} + \frac{1}{2}\hbar \underline{\sigma}'\right)^2$ es el cuadrado del momento angular total y tiene los eigenvalores $j(j+1)\hbar^2$ donde j es la mitad de un número impar positivo. Por lo tanto k^2 tiene los eigenvalores $\left(j + \frac{1}{2}\right)^2$, de manera que k puede valer $\pm 1, \pm 2, \dots$

Ahora escogemos una representación en la cual H y k son diagonales y están representados por los números E y k respectivamente.

Entonces α_r y β deben satisfacer las relaciones

$$\alpha_r^2 - \beta^2 = 1 \quad (2.15)$$

$$\alpha_r \beta + \beta \alpha_r = 0 \quad (2.16)$$

Tales matrices pueden tener dos renglones y dos columnas, por ejemplo, podemos escribir

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

$$\alpha_r = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Ahora bien las partes angulares y de spin de la función de onda están fijas por el requisito de que Ψ debe ser eigenfunción del operador k . Por lo tanto, para el cálculo de los niveles de energía sólo necesitamos considerar la parte radial. Así, debido a la estructura de las Ecs. (2.17) y (2.18) vemos que estas tienen dos componentes que podemos expresar en la forma

$$\begin{pmatrix} r^{-1} F(r) \\ r^{-1} G(r) \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Substituyendo las Ecs. (2.17), (2.18) y (2.19) en la ecuación de onda con el hamiltoniano expresado en la Ec. (2.11) y haciendo uso de la relación

$$p_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \quad (2.20)$$

se llega a que

$$(E + mc^2 - V)F - \hbar c \frac{dG}{dr} - \frac{\hbar c k}{r} G = 0 \quad (2.21)$$

$$(E - mc^2 - V)G + \hbar c \frac{dF}{dr} - \frac{\hbar c k}{r} F = 0 \quad (2.22)$$

Así, la Ecuación de Dirac de cuatro componentes se ha reducido a dos componentes para el caso de un electrón que se mueve en un campo central.

Definiendo ϵ como el eigenvalor menos la energía en reposo del electrón (eigenvalor relativista)

$$\epsilon = E - mc^2 \quad (2.23)$$

e introduciendo unidades atómicas de Rydberg, las Ecs. (2.21)

y (2.22) se convierten en

$$F_k = \frac{\alpha}{2} \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \alpha^2 (\epsilon - V)} \left(\frac{d}{dr} + \frac{k}{r} \right) G_k \quad (2.24)$$

$$G_k = \frac{-2}{\alpha (\epsilon - V)} \left(\frac{d}{dr} - \frac{k}{r} \right) F_k \quad (2.25)$$

donde α es la constante de estructura fina ($e^2/\hbar c$), el número cuántico k es, de acuerdo con la Ec. (2.9), igual a l cuando j es igual a $(l - \frac{1}{2})$ e igual a $-(l+1)$ cuando j es igual a $(l + \frac{1}{2})$.

La función de onda G_{nlj} se denomina componente mayor y se reduce en el límite no relativista a la función radial de campo central P_{nl} . La función F_{nlj} se denomina la componente menor. La densidad electrónica radial $R(r)$ esta dada por la suma sobre orbitales ocupados

$$R(r) = \sum (2j+1) [G_{nlj}^2(r) + F_{nlj}^2(r)] \quad (2.26)$$

Si el potencial de las Ecs. (2.24) y (2.25) se determina como en el método de Hartree-Fock se llega a la descripción denominada DHF². Existen cálculos de átomos pesados dentro de este contexto con los cuales se podrá comparar la aproximación que se desarrollará en la siguiente sección.

Por otro lado, si la parte del potencial $V(r)$

que corresponde al intercambio se aproxima por un potencial estadístico local, se llega a la descripción denominada DS.³

2.2 Método de Cowan y Griffin.⁵

Si se toman las soluciones de DS para el átomo de -- uranio como ejemplo y se integra la Ec. (2.26) desde $r = 0$ hasta $r = \infty$, se encuentra que la integral sobre las componentes mayores proporciona 91.25 unidades de carga mientras que la integral sobre las componentes menores proporciona 0.75 unidades de carga. Es decir solamente alrededor del 1% de la carga total es descrita por los componentes menores, lo que sugiere la posibilidad de diseñar un método aproximado.

Basándose en este hecho, Cowan y Griffin han propuesto un método en el que solo se calculan explícitamente las componentes mayores.

Si se substituye la Ec. (2.24) en la Ec. (2.25) se obtiene que

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + H_m(r) + H_0(r) + H_{30}(r) \right] G_{nlj} = \epsilon_{nlj} G_{nlj} \quad (2.27)$$

donde, si $K = \frac{\alpha^2}{4}$

$$H_m(r) = -K(\epsilon - V)^2 \quad (2.28)$$

$$H_0(r) = -KB \frac{dV}{dr} \left(\frac{d}{dr} - \frac{l}{r} \right) \quad (2.29)$$

$$H_{s_0}(r) = -KB \left(\frac{k+l}{r} \right) \frac{dV}{dr} \quad (2.30)$$

$$B = [1 + K(\epsilon - V)]^{-1} \quad (2.31)$$

El método de Cowan y Griffin consiste en: i) despreciar el término de spin orbita, H_{s_0} , para tomar en cuenta sus efectos posteriormente por teoría de perturbaciones a primer orden, - así la Ec. (2.27) se convierte en

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V + H_m(r) + H_0(r) \right) G_{nl} = \epsilon_{nl} G_{nl} \quad (2.32)$$

ii) resolver este conjunto de ecuaciones en forma autoconsis-

tente con la restricción de que las diversas G^2 estén normalizadas a la unidad. En el método DHP, $G^2 + F^2$ es la cantidad normalizada a uno.

De esta manera el problema de dos componentes se reduce de forma aproximada a una sola componente. Sin embargo, - una vez determinado el conjunto G_{n1} se puede calcular el conjunto F_{n1} a través de la Ec. (2.24).

En este método, el potencial $V(r)$ se determina como en el método de Hartree-Fock y dado que la función de onda contiene las correcciones relativistas más importantes se denomina método de Hartree-Fock-Relativizado (HF^R) para distinguirlo del simple cálculo por teoría de perturbaciones a primer orden, de las correcciones relativistas a la energía.

Wood y Borling han propuesto que este mismo método - puede utilizarse en conexión con un potencial de intercambio - estadístico, con lo que se simplifica aun más el problema relativista de muchos cuerpos.

2.3 El Hamiltoniano de Pauli.

La diferencia entre el método descrito en la sección anterior y lo que generalmente se conoce como Teoría de Pauli, consiste en la presencia del factor B (Ec. (2.31)) en los operadores de Darwin y de spin-órbita. Las expresiones de Pauli aparecen cuando se efectúa el desarrollo de B ,

$$B = \left[1 + \frac{1}{4} \alpha^2 (\epsilon - V) \right]^{-1} = 1 - \frac{1}{4} \alpha^2 (\epsilon - V) + \frac{1}{16} \alpha^4 (\epsilon - V)^2 \dots \quad (2.33)$$

y aunque generalmente se dice que las expresiones de Pauli con tienen los dos primeros términos del desarrollo, a continuación veremos que en realidad sólo se retiene el primer término.

En la Teoría de Pauli,

$$H_m^p = -K(\epsilon - V)^2 \quad (2.34)$$

$$H_0^p = -K \frac{dV}{dr} \left(\frac{d}{dr} - \frac{l}{r} \right) \quad (2.35)$$

$$H_{s0}^p = -K \left(\frac{k+l}{r} \right) \frac{dV}{dr} \quad (2.36)$$

Ahora bien, la ecuación diferencial para G puede escribirse en la forma

$$\left[B \frac{p^2}{2m} + V - K B^2 V \left(\frac{d}{dr} - \frac{l}{r} \right) \right] G = \epsilon G \quad (2.37)$$

en la que $p^2/2m$ representa a $-\frac{d^2}{dr^2} + l(l+1)/r^2$ y en donde se ha omitido el operador de spin-órbita. La Ec. (2.32) se puede obtener a partir de multiplicar la Ec. (2.37) por B^{-1} y simplificar. Si se multiplica por la izquierda la Ec. (2.37) por B^{-2} se obtiene la ecuación de operadores

$$B^{-2} \epsilon - V = B^{-1} p^2/2m + H_0^p \quad (2.38)$$

que puede reescribirse de la forma

$$\begin{aligned} \epsilon = p^2/2m + V - (\epsilon - V) [2K(\epsilon - V) + K^2(\epsilon - V)^2] + \\ + K(\epsilon - V) p^2/2m + H_0^p \end{aligned} \quad (2.39)$$

donde se han utilizado las Ecs. (2.31) y (2.35). Este resultado implica una forma nueva del operador de masa-velocidad

$$H_m^u = -2K(\epsilon - V)^2 - K^2(\epsilon - V)^3 + K(\epsilon - V) p^2/2m \quad (2.40)$$

De las Ecs. (2.39) y (2.40) tenemos que

$$p^2/2m \cdot (\epsilon - V) = H_m^u - H_0^p \quad (2.41)$$

(mientras que, en la Teoría de Pauli, $p^2/2m$, se aproxima por $(\epsilon - V)$). Utilizando esta ecuación H_m^H toma la forma

$$H_m^H = \frac{-K(\epsilon - V)[(\epsilon - V) + K(\epsilon - V)^2 + H_0^P]}{1 + K(\epsilon - V)} \quad (2.42)$$

Se puede notar que el segundo y tercer términos en paréntesis rectangulares son los operadores de masa-velocidad y de Darwin tal y como se escriben convencionalmente y son del mismo orden de magnitud. Además son de primer orden en $K(\epsilon - V)$ en comparación con el primer término $(\epsilon - V)$.

Así, observamos que a orden cero en $K(\epsilon - V)$ tenemos

$$H_m^H \approx -K(\epsilon - V)^2 \quad (2.43)$$

y que a primer orden en $K(\epsilon - V)$ obtenemos

$$H_m^H \approx K(\epsilon - V)[(\epsilon - V) + H_0^P] \quad (2.44)$$

Lo que muestra que en la Teoría de Pauli sólo se retiene el primer término del desarrollo de B . Sin embargo es preferible calcular a través de la Ec. (2.31) que intentar incluir términos superiores del desarrollo.

Capítulo III

CAPITULO III

Potencial local estadístico. Átomos.

Como vimos en el capítulo anterior, el problema relativista puede reducirse en forma aproximada al cálculo de la componente mayor (Ec. (2.32)). Si además, simplificamos al potencial de campo central reemplazando la parte correspondiente al intercambio y correlación por un potencial local estadístico, podremos efectuar cálculos de estructura electrónica de átomos pesados, en los que la misma función de onda contendrá los efectos relativistas más importantes, utilizando el programa estándar de Herman-Skillman con pequeñas modificaciones.

Ahora bien, mientras más preciso sea el potencial local estadístico, mejor se podrá apreciar la calidad del presente modelo relativista. En este capítulo haremos una comparación entre los resultados obtenidos con los potenciales X_{α} y $X_{\alpha\beta}$ con el objeto de implementar el método de Wood y Boring y establecer el grado de precisión y confiabilidad de ambos.

3.1 Los métodos X_{α} y $X_{\alpha\beta}$ ^{8,9}.

En general, la energía total no relativista de un átomo con n electrones se puede expresar en la forma

$$E | \rho | = \sum_{i=1}^n \int \phi_i^*(\underline{r}_i) | -\nabla^2 | \phi_i(\underline{r}_i) d\underline{r}_i - 2Z \int \frac{\rho(\underline{r}_i)}{r_i} d\underline{r}_i + \iint \frac{\rho(\underline{r}_i) \rho(\underline{r}'_i)}{|\underline{r}_i - \underline{r}'_i|} d\underline{r}_i d\underline{r}'_i + \frac{1}{2} \int \rho(\underline{r}_i) U_{xc}(\underline{r}_i) d\underline{r}_i \quad (3.1)$$

donde

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{i=1}^n \phi_i^*(\underline{r}) \phi_i(\underline{r}) \quad (3.2)$$

y $U_{xc}[\rho]$ representa al potencial de intercambio-correlación. Si se procede variacionalmente para determinar el conjunto de spin-orbitales $\{\phi_i\}$ óptimo sujeto a la restricción de que forme un conjunto ortonormal, se llega al conjunto de ecuaciones

$$\left\{ -\nabla^2 - \frac{2Z}{r} - 2 \int \frac{\rho(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} d\underline{r}' + V_{xc}[\underline{r}] \right\} \phi_i(\underline{r}) = \epsilon_i \phi_i(\underline{r}) \quad (3.3)$$

$$i = 1, \dots, n$$

donde

$$V_{xc}[\underline{r}] = \frac{1}{2} \frac{\delta(\rho U[\rho])}{\delta \rho} \quad (3.4)$$

La energía total en términos de este conjunto óptimo puede expresarse en la forma

$$E = \sum_i \epsilon_i - \iint \frac{\rho(\underline{r}) \rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r} d\underline{r}' + \frac{1}{2} \int (U_{ee} - V_{ee}) \rho(\underline{r}) d\underline{r} \quad (3.5)$$

Es decir que la energía total la podemos expresar en términos de los eigenvalores y la compensación apropiada de las contribuciones que contienen estos y que no forman parte de la energía total.

Dado que los operadores adicionales que se deben incluir en el caso relativista, en la Ec. (3.1), H_m y H_0 , son monoeléctricos, el cálculo de energía total también estará dado por la Ec. (3.5) ya que en este caso el eigenvalor relativista ϵ contendrá las contribuciones de masa-velocidad y de Darwin y el conjunto de ecuaciones monoeléctricas serán idénticas a las Ecs. (2.32).

En el método X_n , el potencial de intercambio-correlación se aproxima por el potencial de intercambio de un gas de electrones libres (sistema homogéneo) y se introduce un parámetro multiplicativo α que puede fijarse de diversas maneras. Así,

$$U_{ee}^{X_n}(\rho) = \frac{3}{8\pi} \alpha^{1/3} \rho^{1/3}(\underline{r}) \quad (3.6)$$

y por lo tanto

$$V_{ic}^{X\alpha}[\rho] = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \alpha \rho^{1/3}(\underline{r}) \quad (3.7)$$

Ahora bien, como este potencial está basado en un sistema homogéneo, algunos autores han propuesto que deben incluirse correcciones debidas a la inhomogeneidad de la densidad de carga de un átomo y que éstas pueden expresarse en términos de los gradientes de $\rho(\underline{r})$. Así surge el método $X_{\alpha\beta}$ en el que el potencial de intercambio está dado por

$$U_{ic}^{X\alpha\beta}[\rho] = -9 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}(\underline{r}) [\alpha + 2\beta G(\rho)] \quad (3.8)$$

donde

$$G(\rho) = \frac{1}{\rho^{5/2}} \left(\frac{4}{3} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^2} + 2 \frac{\nabla^2\rho}{\rho} \right) \quad (3.9)$$

y por lo tanto

$$V_{ic}^{X\alpha\beta}(\rho) = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} \left[\alpha + \beta G(\rho) \right] \quad (3.10)$$

Recientemente se han desarrollado modelos, basados en las propiedades de las matrices de densidad de una y dos partículas, que permiten predecir valores teóricos de los parámetros α y β en función del número de electrones. Los valores así derivados, que proporcionan los resultados más cercanos a Hartree-Fock son

$$\alpha f(nf) = 0.6893 \frac{1 + \frac{2.6957}{nf}}{1 + \frac{4.0436}{nf}^{2/3}} \quad (3.11)$$

$$\beta f(nf) = 0.00206 \frac{1 - \frac{1}{nf}}{1 + \frac{4.0436}{nf}^{4/3}} \quad (3.12)$$

donde n^{\uparrow} es el número de electrones con spin \uparrow y similarmente para n^{\downarrow} . Así, en el caso spin restringido que es el que estamos tratando, α y β , pueden definirse por medio de los siguientes promedios

$$\alpha = \frac{\alpha^{\uparrow} n^{\uparrow} + \alpha^{\downarrow} n^{\downarrow}}{n^{\uparrow} + n^{\downarrow}} \quad \beta = \frac{\beta^{\uparrow} n^{\uparrow} + \beta^{\downarrow} n^{\downarrow}}{n^{\uparrow} + n^{\downarrow}}$$

Los resultados que se presentan en este trabajo hacen uso de estos potenciales.

3.2 Método numérico.

La solución del conjunto de Ecs. (3.3) se lleva a cabo numéricamente mediante el método de Numerov en el cual sólo deben aparecer la segunda derivada de la función y la función misma. Sin embargo la presencia del operador de Darwin hace que no podamos aplicar esta técnica directamente. Una alternativa consistirá en determinar, dentro del ciclo de autoconsistencia, el valor de $(1/G) dG/dr$, utilizando la G de la iteración anterior. Sin embargo a continuación se verá que es posible utilizar directamente el método de Numerov eliminando la primera derivada. Para ello se define

$$\delta(r) = V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - K(\epsilon - V)^2 - \frac{B}{r} V^l - \epsilon \quad (3.13)$$

así, la ecuación radial se convierte en

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + f \frac{d}{dr} - \delta \right) G = 0 \quad (3.14)$$

donde $f(r) = KBV^l$. Si $G(r) = Y(r)Q(r)$
entonces

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Y' + fY}{Y} \frac{d}{dr} + \frac{Y'' + fY'}{Y} - \delta \right) Q = 0 \quad (3.15)$$

y la primera derivada puede eliminarse requiriendo que

$$2Y' + fY = 0 \quad (3.16)$$

que lleva a la función

$$Y = \left[1 - K(\epsilon - V) \right]^{1/2} = B^{-1/2} \quad (3.17)$$

De esta forma, la ecuación para Q es

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - K(\epsilon - V)^2 + \frac{KB}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{d^2(rV)}{dr^2} + \frac{3KB}{2} (V)^2 \right) \right] Q = \epsilon Q \quad (3.18)$$

que solamente contiene a la función y a la segunda derivada de la función y por lo tanto se puede resolver por el método de Numerov para encontrar los valores de ϵ y Q . La función G estará dada por

$$G = \left[1 + \frac{1}{4} \alpha^2 (\epsilon - V) \right]^{1/2} Q \quad (3.19)$$

Ahora bien, en el método de Numerov se necesitan dos valores iniciales para comenzar la integración hacia afuera. Como los efectos relativistas son especialmente grandes para valores pequeños de r es importante hacer una buena selección. Así, a partir de la Ec. (2.25) se puede demostrar que cuando

$r \rightarrow 0$, $G = r^Y$ donde

$$Y = [k^2 - \alpha^2 Z^2]^{1/2} \quad (3.20)$$

como este exponente depende de k (6 de j), Wood y Boring han propuesto que para las funciones G_n se utilice el promedio aritmético

$$Y_1 = \frac{1}{2} (Y_{1+\frac{1}{2}} + Y_{1-\frac{1}{2}}) \quad (3.21)$$

Los valores para comenzar la integración de la función Q se determinan dividiendo r^Y entre Y , es decir, en la práctica se definen los dos primeros puntos de la malla como (valores - iniciales)

$$Q(r_1) = \frac{r_1^Y}{[1 + K(\epsilon - V(r_1))]} \quad r_1 = 0.0025 \text{ (normalmente)}$$

$$Q(r_2) = \frac{r_2^Y}{[1 + K(\epsilon - V(r_2))]} \quad r_2 = 0.0050 \text{ (normalmente)}$$

sin embargo, como $V(r) \rightarrow -\infty$ a medida que r se aproxima a cero el método es bastante sensible a los valores $V(r_1)$ y $V(r_2)$. Esto ocasionó que en la implementación del método de Wood y Borning tuvieramos problemas para reproducir sus resultados y así verificar que todo se encontraba en orden. Nuestra conclusión, es que en la práctica, es necesario suavizar las funciones $V(r)$ y $V'(r)$ cerca del origen, para lo cual se pueden utilizar una multitud de métodos de interpolación. Como no teníamos a la mano el método que en particular utilizaron Wood y Borning, hicimos uso del siguiente

$$f(i) = 4 [f(i+1) + f(i+2)] - 6 f(i+2) - f(i+4)$$

que sabemos funciona muy bien para extrapolar valores de funciones de onda atómicas al origen. Esta extrapolación se aplicó solo a $V(r_1)$, el valor de $V(r_2)$ es simplemente el que le corresponde dentro del ciclo autoconsistente. Los eigenvalores así obtenidos para el átomo de plutonio reproducen con bastante precisión los correspondientes al método de DS (ver tabla 3.1). Los eigenvalores obtenidos por Wood y Borning con el mismo potencial X_1 ($\alpha = 2/3$) difieren ligeramente para los estados más internos, en donde la extrapolación es más importante, por lo que consideramos que el presente método es más apropiado.

No obstante, el cálculo de otras propiedades que no son tan sensibles a la extrapolación, nos indica que la implementación del método fué adecuada. Por ejemplo, los parámetros

Tabla 3.1. Comparación entre los eigenvalores del Pu ($f^6 s^2$) determinados por el método X_{α} con $\alpha = 2/3$ e imponiendo la corrección de cola de Latter. (Ry)

nl	DS ^a	R- X_{α} (este trabajo)	R- X_{α} ^b (Wood y Boring)
1s	8967.7	9024.1	8882.8
2s	1688.4	1695.4	1673.2
2p	1420.4	1396.7	1397.1
3s	429.0	430.7	425.5
3p	353.7	348.5	348.6
3d	278.5	279.6	279.8
4s	110.5	110.9	109.5
4p	85.5	84.1	84.2
4d	57.8	58.0	58.1
4f	30.4	30.6	30.7
5s	24.7	24.8	24.4
5p	16.8	16.4	16.4
5d	8.06	7.79	8.13
6s	3.60	3.62	3.55
6p	1.73	1.66	1.66
5f	0.154	0.158	0.166
7s	0.340	0.340	0.337
Energía total ^c	-59 334	-59 165	-58 813
Energía cinética ^c	73 729	70 094	68 945

^a Cálculo realizado con el programa de Liberman, Cromer y Waber Ref. 3. Configuración $(5f_{5/2})^{2.57} (5f_{7/2})^{3.43} (7s_{1/2})^{2.0}$. Los eigenvalores dados corresponden a los centros de gravedad de los dobletes.

^b Resultados reportados en la Ref. 4

^c El teorema virial relativista es diferente del caso no relativista por lo que $T \neq -E$

spin-órbita que se determinan por medio de la relación

$$S_{nl} = \int G_{nl}^*(r) \left[2KB \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right] G_{nl}(r) dr \quad (3.22)$$

coinciden con los obtenidos por Wood y Boring (ver tabla 3.2)

Tabla 3.2. Comparación entre los parámetros spin-órbita (Ec. (3.22)) de Pu (f^6s^2). (Ry)

nl	DS ^a	R- X_{α} (este trabajo)	R- X_{α} ^b (Wood y Boring)	Experimental ^c
2p	208.08	205.76	205.4	206.3
3p	48.4	48.51	48.4	48.2
3d	5.82	6.01	6.02	5.74
4p	12.8	12.78	12.7	12.6
4d	1.40	1.44	1.44	1.41
4f	0.27	0.27	0.27	...
5p	3.12	3.11	3.10	3.28
5d	0.28	0.29	0.29	0.32
5f	0.021	0.021	0.022	...
6p	0.49	0.47	0.47	...

^a Ver pie de la tabla 3.1

^b Valores reportados en la Ref. 4

^c K. Siegbahn et al., ESCA-Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy (Almqvist y Wiksells, Uppsala, 1967)

3.3 Resultados de los cálculos atómicos.

En las siguientes gráficas y tablas presentamos los resultados obtenidos para uranio y plutonio utilizando tanto el potencial X_α como el $X_{\alpha\beta}$. Podemos observar que:

i) En general el método $X_{\alpha\beta}$ reproduce con bastante precisión los resultados de DHP. Es decir, notamos que los resultados $X_{\alpha\beta}$ se encuentran entre los HP^a y los DHP.

ii) Con respecto al método X_α relativista, vemos que los resultados son similares entre sí para los potenciales de ionización y los parámetros spin-órbita, propiedades que el método X_α relativista predice correctamente.

Tabla 3.3. Comparación de los potenciales de ionización aproximados para U ($f^3d^1s^2$). (Ry)

nl	$R-\bar{X}_\alpha^{a,b}$	$R-\bar{X}_{\alpha\beta}^a$	HF^c	DHF ^{c,d}	Experimental ^e
1s	8626.40	8633.08	8591.0	8559.0	8497.0
2s	1611.41	1613.09	1619.0	1612.0	1599.0
2p	1342.46	1343.55	1357.0	1365.0	1374.0
3s	408.96	409.48	415.0	413.2	407.8
3p	334.01	334.34	340.8	342.5	337.9
3d	269.32	269.54	271.6	270.1	266.3
4s	105.33	105.50	109.0	108.6	106.0
4p	80.72	80.81	84.3	84.8	82.4
4d	55.96	56.04	57.8	57.5	55.5
4f	29.96	29.99	30.1	29.9	28.4
5s	24.14	24.11	25.3	25.2	23.8
5p	16.42	16.39	17.4	17.5	15.9
5d	8.29	8.25	8.37	8.29	7.3
6s	4.15	4.08	4.28	4.25	5.2
6p	2.22	2.15	2.17	2.24	2.67
5f	0.878	0.813	0.663	0.641	...
6d	0.448	0.392	0.376	0.373	...
7s	0.562	0.484	0.403	0.394	...

^a Potencial de ionización del k-ésimo orbital = $-\epsilon_k + \frac{1}{2} \langle k|k \rangle$ donde $\langle k|k \rangle$ es la integral de autointeracción (ver Ref.12)

^b Estos resultados fueron calculados con el método de interpolación descrito en el texto.

^c Utilizando el teorema de Koopmans. Valores tomados de la - Ref.4.

^d Estos valores corresponden a los centros de Gravedad de los dobles

^e Ver pie c de la tabla 3.2.

Tabla 3.4. Comparación entre los parámetros spin-órbita (Ec. (3.22) de U ($f^3 d^1 s^2$)). (Ry)

nl	DS ^a	DHF ^b	HF ^{a,b}	R- $\chi_{\alpha\beta}$	R- χ_{α}	χ_{α}^b	Experimental ^c
2p	187.5	187.8	199.1	185.71	185.49	134.8	185.3
3p	43.2	43.7	46.2	43.51	43.44	30.4	43.0
3d	5.26	5.29	5.33	5.43	5.42	5.09	5.17
4p	11.3	11.5	12.0	11.34	11.32	7.83	11.2
4d	1.24	1.29	1.26	1.29	1.28	1.20	1.23
4f	0.23	0.25	0.22	0.24	0.23	0.24	0.23
5p	2.68	2.76	2.70	2.67	2.68	1.86	3.2
5d	0.24	0.33	0.23	0.25	0.25	0.24	0.2
5f	0.017	...	0.017	0.018	0.018	0.023	0.016
6p	0.44	0.54	0.43	0.427	0.430	0.30	0.49
6d	0.012	...	0.014	0.014	0.012	0.016	0.011

^a Cálculo realizado con el programa de Liberman, Cromer y Waber, Ref.3. Configuración $(5f_{5/2})^{1.3} (5f_{7/2})^{1.7} (6d_{3/2})^{0.4} (6d_{5/2})^{0.6} (7s_{1/2})^{2.0}$.

^b Valores tomados de la Ref.4.

^c Ver pie c de la tabla 3.2.

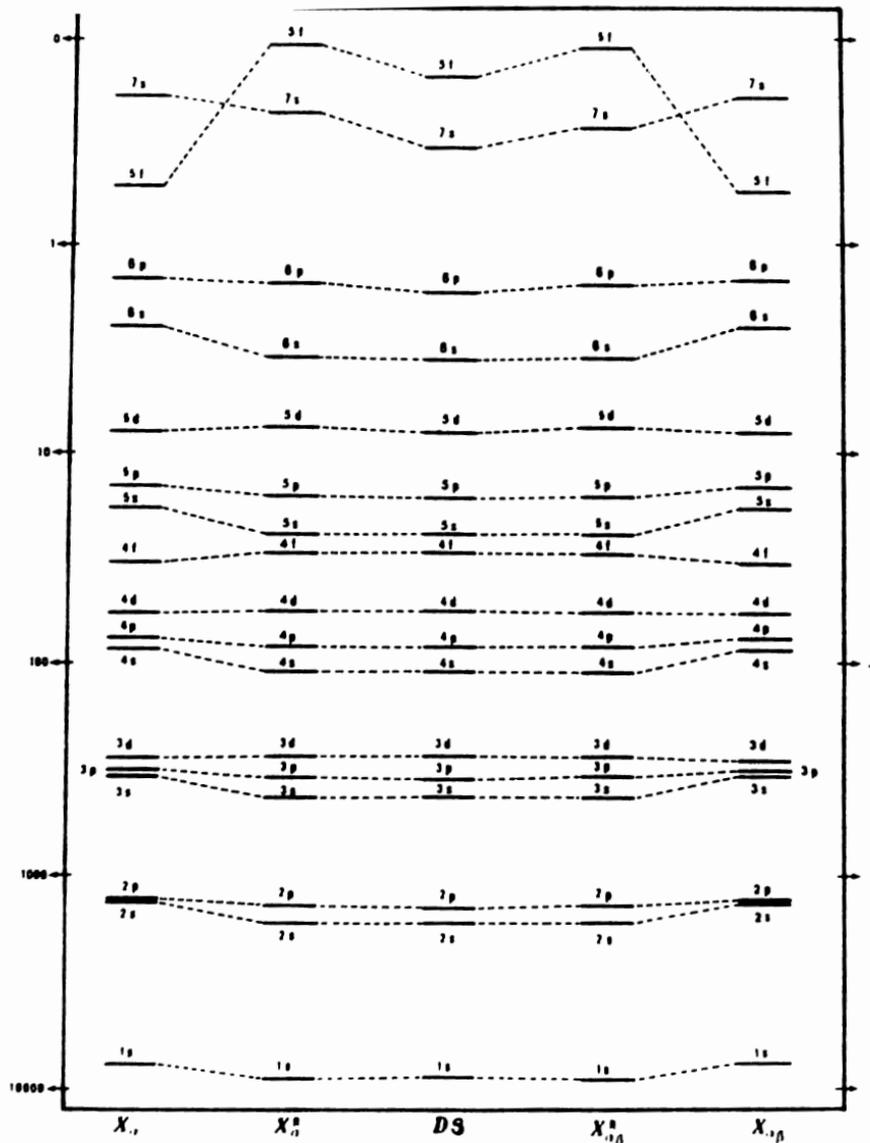


Fig. 3.1. Comparación entre los eigenvalores del D_S ($f^6 a^2$) determinados por diferentes métodos (Ry).

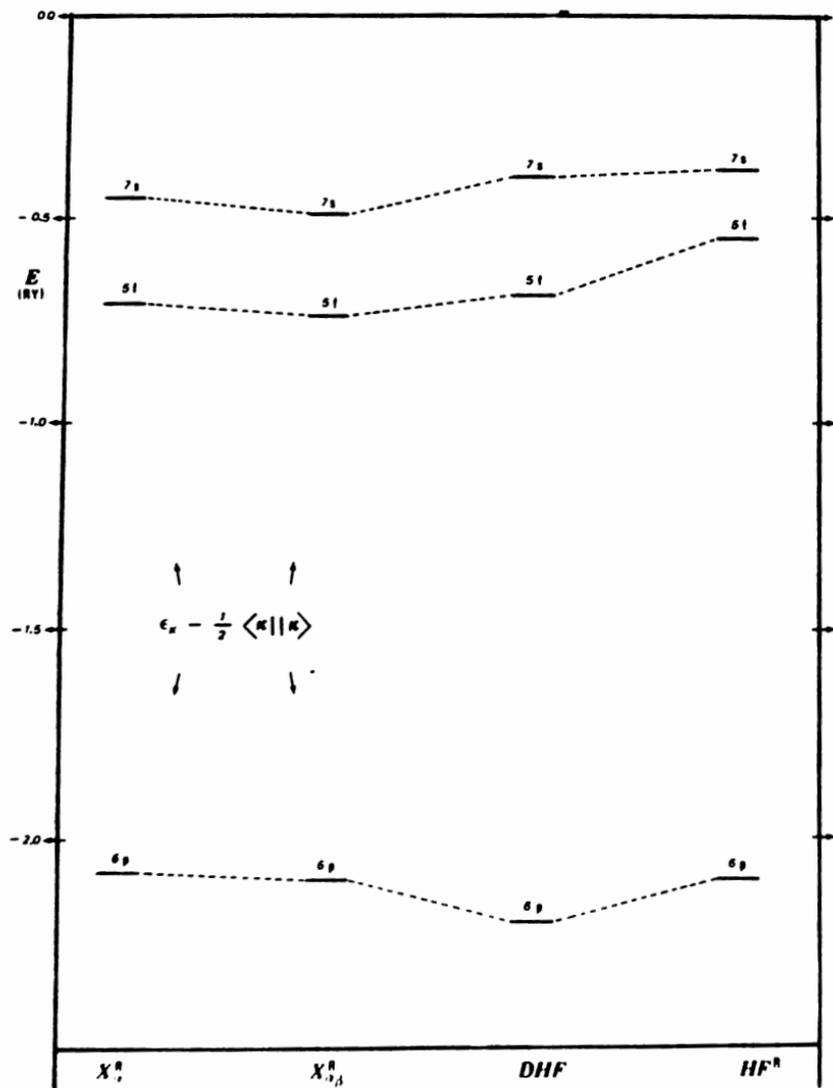


Fig. 3.2. Comparación entre los potenciales de ionización de los últimos niveles del Pa ($f^6 n^2$) (Ry).

Tabla 3.5. Comparación entre los parámetros spin-órbita (Ec. (3.22)) del Pu (f^6s^2)^a. (Ry)

nl	DS	R- X_{α}	HF ^a ^b	R- $X_{\alpha\beta}$	Experimental
2p	208.8	205.76	222.3	205.99	206.3
3p	48.4	48.52	51.9	48.60	48.2
3d	5.82	6.01	5.9	6.02	5.74
4p	12.8	12.78	13.6	12.81	12.6
4d	1.40	1.44	1.43	1.45	1.41
4f	0.27	0.27	0.25	0.27	...
5p	3.12	3.11	3.15	3.10	3.28
5d	0.28	0.29	0.27	0.29	0.32
5f	0.021	0.021	0.02	0.022	...
6p	0.49	0.47	0.48	0.47	...

^a Ver pie de la tabla 3.2.

^b Valores tomados de la Ref.4.

Sin embargo, se sabe que el método $X_{\alpha\beta}$ es superior al X_{α} en la predicción de energías totales. De hecho, el método $X_{\alpha\beta}$ relativista predice energías totales cercanas a las de DHP, como puede verificarse en las tablas (3.6) y (3.7) sobre todo para átomos pesados.

Tabla 3.5. Comparación entre los parámetros spin-órbita (Ec. (3.22)) del Pu (f^6s^2)^a. (Ry)

nl	DS	R- X_{α}	HF ^a ^b	R- $X_{\alpha\beta}$	Experimental
2p	208.8	205.76	222.3	205.99	206.3
3p	48.4	48.52	51.9	48.60	48.2
3d	5.82	6.01	5.9	6.02	5.74
4p	12.8	12.78	13.6	12.81	12.6
4d	1.40	1.44	1.43	1.45	1.41
4f	0.27	0.27	0.25	0.27	...
5p	3.12	3.11	3.15	3.10	3.28
5d	0.28	0.29	0.27	0.29	0.32
5f	0.021	0.021	0.02	0.022	...
6p	0.49	0.47	0.48	0.47	...

^a Ver pie de la tabla 3.2.

^b Valores tomados de la Ref.4.

Sin embargo, se sabe que el método $X_{\alpha\beta}$ es superior al X_{α} en la predicción de energías totales. De hecho, el método $X_{\alpha\beta}$ relativista predice energías totales cercanas a las de DHP, como puede verificarse en las tablas (3.6) y (3.7) sobre todo para átomos pesados.

Tabla 3.6. Energías totales (Ry) para varios átomos (-E)

Atomo	No relativista		Relativista		
	$X_{\alpha\beta}$	HF ^a	R- $X_{\alpha\beta}$	HF ^a	DHF ^a
He	5.972	5.723	5.973	5.724	5.724
Ne	257.238	257.094	257.763	257.399	257.384
Ar	1053.687	1053.635	1058.867	1057.066	1057.367
Kr	5506.032	5504.111	5584.558	5574.788	5577.723
Xe	14469.583	14464.280	14899.542	14883.53	14893.82
Ra	43749.075	43733.560	47148.239	47115.83	47205.11

^a Valores tomados de la Ref.5.

Tabla 3.7. E (no relativista) - E (relativista) para varios átomos.^a (Ry)

Atomo	HF-HF ^a	$X_{\alpha\beta}$ -R- $X_{\alpha\beta}$	HF-DHF
He	0.0002	0.001	0.0002
Ne	0.305	0.525	0.290
Ar	3.431	5.180	3.732
Kr	70.677	78.526	73.612
Xe	419.250	429.959	429.540
Rn	3382.270	3399.164	3471.550

^a Diferencias calculadas a partir de los resultados dados en la tabla 3.6.

Debido a que en el cálculo de propiedades moleculares es importante conocer bien la superficie de energía potencial, la que depende en gran medida del cálculo preciso de la energía total, hemos decidido utilizar el método $X_{\alpha\beta}$ ya que, en síntesis, es de calidad similar al X_{α} en la predicción de propiedades tales como el parámetro spin-órbita, pero superior en la predicción de energías totales.

Capítulo IV

CAPITULO IV

Moléculas AH_4 en la aproximación de un solo centro.

Para poder calibrar el grado de precisión de este modelo relativizado en la predicción de propiedades moleculares, hemos seleccionado los sistemas AH_4 , donde $A = C, Si, Ge, Sn, Pb$ ya que existen cálculos DHF⁶ para estos sistemas en la aproximación de un solo centro con los cuales podemos comparar. - Además, el hecho de utilizar la aproximación de un solo centro nos permite resolver las ecuaciones relativizadas con potencial local estadístico, sin necesidad de incluir otras aproximaciones de tipo geométrico, por lo que la comparación no se verá influenciada por otros factores.

4.1 La aproximación de un solo centro.¹³

Esta aproximación consiste en suponer que la carga - de los cuatro protones se puede distribuir uniformemente sobre la superficie de una esfera de radio R , que equivale a la - distancia de enlace entre el átomo central y los protones. De esta manera los cuatro centros correspondientes a la posición de los cuatro protones se eliminan y nos quedamos con un solo centro que corresponde al átomo central. Es decir, al distribuir la carga positiva sobre la superficie de una esfera, entonces la interacción entre los cuatro protones y los electrones estará dada por (Ry)

$$V_{pe} = -e \int \frac{\rho(r)}{|\underline{r}-\underline{R}|} d\tau \quad (4.1)$$

que es mucho más simple de calcular que la interacción entre los cuatro protones y los electrones cuando se utiliza la simetría tetraédrica.

Así, el cálculo de estos sistemas se puede efectuar incluyendo en el potencial de la Ec. (2.32), el potencial (4.1) y el debido a la repulsión entre los protones, que para una geometría tetraédrica está dado exactamente por⁶

$$V_{pp} = \frac{s}{R} \left[Z + \frac{3\sqrt{6}}{s} \right] \quad (4.2)$$

donde Z es el número atómico del átomo central.

4.2 Resultados y conclusiones.

Como se vió en la sección anterior, el cálculo de sistemas AH_4 en la aproximación de un sólo centro implica solo pequeñas modificaciones al programa atómico. Sin embargo, de esta manera, es posible calcular propiedades moleculares como distancias de equilibrio, constantes de fuerza y potenciales de ionización.

Para determinar la distancia de equilibrio se llevaron a cabo los cálculos para cada molécula para siete valores diferentes de R centrados en el valor experimental, con incrementos y decrementos de 0.1 unidades atómicas. Una vez que se tuvo la información de energía total contra distancia para es-

tos puntos, se les hizo un ajuste parabólico para determinar la posición del mínimo y posteriormente se repitió el cálculo a esa distancia para determinar la energía total. Estos resultados se reportan en la tabla 4.1. Podemos observar que tanto las energías totales como las distancias de equilibrio son muy parecidas a las que predice el método DHF y que los valores de R_e concuerdan bastante bien con el experimento.

Como resultado del ajuste parabólico es muy simple determinar la constante de fuerza simétrica. Los resultados obtenidos pueden verse en la tabla 4.2, notamos que la tendencia en la serie CH_4 a PbH_4 de DHF es reproducida por el método relativizado y que los valores, en general concuerdan bien con el experimento.

Tabla 4.1. Energías totales (Ry) y distancias de equilibrio (u.a.)

Molécula	DHF ^a		R- $X_{\alpha\beta}$		Experimental ^a
	-E	R_e	-E	R_e	R_e
CH_4	79.090	2.077	79.110	2.164	2.067
SiH_4	581.760	2.971	582.551	2.997	2.797
GeH_4	4195.786	2.998	4203.941	3.029	2.886
SnH_4	12345.448	3.330	12362.139	3.369	3.214
PbH_4	41786.400	3.395	41789.328	3.392	3.315

^a Valores tomados de la Ref.6.

Tabla 4.2. Constantes de fuerza simétricas (u.a.)

Molécula	DHF ^a	R- $X_{\alpha\beta}$	Experimental ^a
CH ₄	1.4	1.546	1.294
SiH ₄	0.57	0.859	0.729
GeH ₄	0.61	0.753	0.676
SnH ₄	0.51	0.612	0.545
GeH ₄	0.55	0.771	...

^a Valores tomados de la Ref.6.

En las tablas 4.3 a 4.7 se reportan los potenciales de ionización determinados por el método de estado de transición⁸ y se comparan con los eigenvalores de DHF y con los experimentales en los casos en que estos se conocen. Para determinar la separación por el acoplamiento spin-órbita se calculó esta corrección mediante la expresión

$$\int G_{nl}(r) \left[-KB \left(\frac{-l}{l+1} \right) \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right] G_{nl}(r) dr \quad (4.3)$$

donde $-l$ se refiere a $j = l + \frac{1}{2}$ y $l+1$ a $j = l - \frac{1}{2}$

Podemos notar que, en general los resultados son muy similares a los de DHF. Sin embargo, la concordancia con el experimento es superior en el R- $X_{\alpha\beta}$ para los niveles intermedios.

Tabla 4.3. Potenciales de ionización de CH₄ (eV)

Orbital	CH ₄ (R = 2.07)		
	DHP ^{b,d}	R- $\chi_{\alpha\beta}^0$	Experimental ^{c,d}
1s	302.0	287.4	...
2s	23.96	24.32	22.91
2p ^{1/2}	11.95	16.11	...
2p ^{3/2}	11.94	16.10	14.35

^a Calculado mediante el estado de transición. (Ref.8.)

^b Eigenvalor (\approx PI por teorema de Koopmans).

^c Potencial de ionización vertical.

^d Valores tomados de la Ref.6.

Tabla 4.4. Potenciales de ionización de SiH_4^0 (eV)

Orbital	SiH_4 (R = 2.95)		
	DHF	R- $\chi_{\alpha\beta}$	Experimental
1s	1873.24	1858.66	...
2s	164.91	147.52	149.0
2p $^{1/2}$	113.04	104.85	107.8
2p $^{3/2}$	112.36	104.18	107.2
3s	18.02	14.77	18.17
3p $^{1/2}$	9.26	8.53	...
3p $^{3/2}$	9.24	8.51	12.82

* Ver pie de la tabla 4.3.

Tabla 4.5. Potenciales de ionización de GeH_4^0 (eV)

Orbital	GeH_4 (R = 3.00)		
	DHF	R- $X_{\alpha\beta}$	Experimental
1s	11174.45	11177.39	...
2s	1451.21	1399.71	...
2p $^{1/2}$	1284.69	1253.04	...
2p $^{3/2}$	1252.49	1220.49	...
3s	199.22	174.74	...
3p $^{1/2}$	142.63	124.32	129.7
3p $^{3/2}$	138.08	119.97	124.7
3d $^{3/2}$	41.74	34.29	...
3d $^{5/2}$	41.08	34.89	...
4s	18.56	15.76	18.4
4p $^{1/2}$	9.20	8.66	...
4p $^{3/2}$	9.04	8.51	12.46

* Ver pie de la tabla 4.3.

Tabla 4.6. Potenciales de ionización de SnH_4^0 (eV)

Orbital	SnH_4 (R = 3.30)		
	DHF	R- $X_{\alpha\beta}$	Experimental
1s	29346.77	29376.59	...
2s	4520.64	4438.96	...
2p $^{1/2}$	4209.57	4158.50	...
2p $^{3/2}$	3978.10	3923.11	...
3s	910.96	861.70	...
3p $^{1/2}$	783.50	744.02	...
3p $^{3/2}$	739.98	700.96	...
3d $^{3/2}$	517.28	497.15	...
3d $^{5/2}$	508.42	488.25	...
4s	158.46	138.98	...
4p $^{1/2}$	114.00	99.48	...
4p $^{3/2}$	106.09	91.71	...
4d $^{3/2}$	34.76	30.19	...
4d $^{5/2}$	33.61	29.12	...
5s	16.92	14.43	16.88
5p $^{1/2}$	8.83	8.36	...
5p $^{3/2}$	8.41	7.99	11.27

* Ver pie de la tabla 4.3.

Tabla 4.7. Potenciales de ionización de PbH_4^{\oplus} (eV)

Orbital	PbH_4 ($R = 3.30$)	
	DHF	$R-\bar{X}_{\alpha\beta}$
1s	88590.53	88905.28
2s	15993.28	15879.68
2p $_{1/2}$	15320.37	15134.61
2p $_{3/2}$	13128.56	12923.52
3s	3909.86	3815.99
3p $_{1/2}$	3609.95	3507.52
3p $_{3/2}$	3114.63	3009.12
3d $_{3/2}$	2631.10	2589.34
3d $_{5/2}$	2526.68	2481.91
4s	923.58	869.26
4p $_{1/2}$	793.25	739.63
4p $_{3/2}$	670.43	617.91
4d $_{3/2}$	458.91	427.78
4d $_{5/2}$	435.71	404.73
4f $_{5/2}$	160.24	147.19
4f $_{7/2}$	155.02	142.01
5s	166.17	149.51
5p $_{1/2}$	119.73	105.74
5p $_{3/2}$	96.65	83.00
5d $_{3/2}$	30.02	26.43
5d $_{5/2}$	27.20	23.76
6s	18.41	15.98
6p $_{1/2}$	9.57	8.92
6p $_{3/2}$	8.03	7.67

En resumen, en este trabajo hemos descrito una aproximación a la ecuación de Dirac que reduce enormemente el esfuerzo de cómputo del problema relativista de muchos cuerpos. No obstante, los resultados obtenidos son de calidad comparable a los DHP, lo que indica que el presente método puede utilizarse con bastante confianza para la descripción de la estructura electrónica de átomos pesados, moléculas y sólidos que con tengan átomos pesados.

Dentro del presente método sería muy simple incluir aproximaciones de tipo local a la llamada interacción de Breit, con lo cual se lograría una descripción aun más completa, que sin embargo retiene la simplicidad en los cálculos. Actualmente estamos analizando este aspecto.

Bibliografia

BIBLIOGRAFIA

1. L.L. Schiff, "Quantum Mechanics", Tercera Edición, International Student Edition, Mc Graw-Hill, (1968)
2. I.P. Grant, Adv. Phys. 19, 747 (1970); J.B. Mann y J.T. Waber, J. Chem Phys, 53, 2397 (1970), J.P. Desclaux, Computer Phys. Commun. 9, 31 (1975)
3. J.P. Desclaux, Computer Phys, Commun 1, 216 (1970). D.A. Liberman, D.T. Cromen y J.T. Waber, Ibid. 2, 107 (1971). - Los resultados DS aquí reportados hacen uso del programa de la segunda referencia.
4. J.H. Wood y A.M. Boring, Phys. Rev. B. 18, 2701 (1978).
5. R.D. Cowan y D.C. Griffin, J. Opt. Soc. Am 66, 1010 (1976)-
6. J.P. Desclaux y P. Pykkö, Chem. Phys. Lett. 29, 534 (1974).
7. I.N. Levine, "Quantum Chemistry", Segunda edición, Allyn -- Bacon, (1975).
8. J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol. 4, Mc. Graw - Hill (1974).
9. F. Herman, J.P. Van Dyke y I.B. Ortenburger, Phys. Rev Lett. 22, 807 (1969); F. Herman, I.B. Ortenburger y J.P. Van Dyke

10. J.L. Gázquez, E. Ortiz y J. Keller, Int. J. Quantum Chem -
Symf. 13, 377 (1979)
11. R. Latter, Phys. Rev. 99, 510 (1975).
12. M.S. Gopinathan, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 12, 521 --
(1979)
13. D.M. Bishop, Advan. Quantum Chem. 3, 25 (1967).