

2 ef  
41



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA  
DE  
MÉXICO

Facultad de Ciencias

"Espectro De Dobletes Carozo-Excitado Del  $Be^+$ "

T E S I S

Que para obtener el título de

F I S I C O

P r e s e n t a :

José Marcos Salazar Cruz.

Asesor: Carlos. F. Bunge.

México, D.F. Mayo de 1984.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

## I N D I C E

### I n t r o d u c c i ó n

#### C a p í t u l o \*\*U N O\*\*

##### -Métodos Aproximados Para el Cálculo De la Función de Onda.-

##### Introducción

- 1.1.-Método Variacional. 1
- 1.2.-Método de Variaciones Lineales. 3
- 1.3.-Teoría de Perturbaciones Independiente del Tiempo. 8
- 1.4.-Teoría de Perturbaciones Independiente del Tiempo no Degenerada. 9
- 1.5.-Método de Campo Autoconsistente de Hartree-Fok. 15

#### C a p í t u l o \*\*D O S\*\*

##### Introducción 22

- 2.1.-Correlación Electrónica. 23
- 2.2.-Generalidades del Método de Interacción de Configuraciones. 24
- 2.3.-Configuraciones y su Degeneración. 27

#### C a p í t u l o \*\*T R E S\*\*

##### -Matriz Densidad-

##### Introducción. 30

- 3.1.-Matriz Hamiltoniana. 30
- 3.2.-Matriz Densidad y Los Orbitales Naturales. 32
- 3.3.-Criterios en la Selección de Configuraciones. 34

#### C a p í t u l o \*\*C U A T R O\*\*

##### Introducción. 37

- 4.1.-Espectro de Dobletes Carozo-Excitado del  $Be^+$ . 38
- 4.2.-Cálculo No-Relativista. 40
- 4.3.-Correcciones al Cálculo No-Relativista y la Longitud de Onda. 42
- 4.4.-Conclusiones. 45

##### Bibliografía. 46

## Introducción.

Al estudiar las propiedades de los átomos es necesario resolver la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo,  $H\Psi = E\Psi$ . Para obtener una aproximación a la función de onda,  $\Psi$ , hay varios métodos dentro de los que destacan el método variacional, el método de campo autoconsistente de Hartree-Fok (H.F.), el método de interacción de configuraciones (I.C.) entre otros. El uso de estos métodos depende en gran medida del tipo de problema propuesto. En el trabajo que ahora se presenta los métodos empleados fueron: El método de campo autoconsistente de H.F. y el método de interacción de configuraciones.

Cuando se calcula la aproximación a segundo orden en la energía de los estados de un átomo con la teoría de perturbaciones independiente del tiempo se obtienen contribuciones a la energía que provienen de los estados excitados. Sin embargo, las excitaciones para parejas de electrones externos tienen una convergencia muy lenta y en ocasiones el orden de magnitud de la energía no es el correcto. Debido a lo anterior, esta aproximación es conveniente utilizarla únicamente en la etapa preeliminar del cálculo. Por otra parte, la energía calculada con el método de H.F. tiene un error aproximadamente del 1%. Energía que en muchos casos corresponde a la energía de enlace entre las moléculas. Uno de los métodos que nos proporciona una mejor aproximación a la función de onda como a la energía es el método de interacción de configuraciones. Cabe señalar, que aunque en este método se necesita de un cuidadoso proceso de optimización de los orbitales -orbitales tipo Slater (O.T.S.)- involucrados en la función los cuales describen a los electrones del átomo a ser estudiado. Los resultados que con este método se obtienen son bastante precisos y permiten asignar errores de  $\pm 0.6 \text{ \AA}$  y en ocasiones menores en el cálculo de la longitud de onda para una transición en un átomo.

El trabajo que en esta tesis se presenta consiste en un estudio teóri

co del espectro de dobletes del  $\text{Be}^+$  que tiene como finalidad aclarar una polémica que surge a partir de los resultados experimentales en el espectro de cuartetos del  $\text{BeII}$ . En donde se tienen dudas si la línea 3995.0 corresponde a los cuartetos o dobletes de dicho espectro. El resultado que hemos obtenido nos permite proponer la transición  $1s2p4f\ ^2F \rightarrow 1s2p3d\ ^2D^0$  del espectro de dobletes carozo-excitado del  $\text{Be}^+$  para la línea 3995.0 esta línea resulta ser la más prominente de dicho espectro.

Este trabajo fue realizado utilizando los programas Optmex80; Dciatom 80; Fte/Util/Ordena. Escritos por Carlos F. Bunge y Annik.V. Bunge durante los últimos 18 años.

## CAPITULO \*\* UNO \*\*

### Introducción.

En este capítulo se discuten los métodos mas frecuentemente utilizados para obtener la función de onda y la energía del sistema que sea de nuestro interés. La importancia de discutir estos métodos aproximados radica en que cada uno de ellos ha sido empleado en el cálculo que en este trabajo se -- presenta.

## 1.1.- Método Variacional.

La idea principal en el método variacional consiste en encontrar una cota superior para la energía lo cual se logra con base en el siguiente teorema<sup>2,6</sup>.

Teorema:

Dado un sistema con un operador hamiltoniano  $H$  asociado y acotado por debajo, entonces si  $\psi$  es cualquier función normalizada que se comporte bien y satisfaga las condiciones límite del problema, es cierto que;

$$\int \psi^* \hat{H} \psi dz \geq E_0.$$

donde  $E_0$  es el valor verdadero del valor propio de la energía más baja de  $\hat{H}$ .

Definiendo la integral  $I$  como:

$$I = \int \psi^* (\hat{H} - E_0) \psi dz,$$

dicho de otra manera,

$$I = \int \psi^* \hat{H} \psi dz - \int \psi^* E_0 \psi dz = \int \psi^* \hat{H} \psi dz - E_0.$$

lo anterior se cumple debido a que  $\psi$  está normalizada. Si se demuestra que  $I \geq 0$ , se habrá demostrado el teorema.

Sean  $\psi_i$  y  $E_i$  las funciones propias y valores propios del

hamiltoniano  $\hat{H}$ . Si suponemos que las funciones forman un conjunto discreto y completo es posible desarrollar  $\psi$  en términos de  $\psi_i$ .

$$\psi = \sum_k a_k \psi_k, \tag{3}$$

entonces la ecuación 2-b se transforma en;

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* (\hat{H} - E_0) \sum_j a_j \psi_j dz, \tag{4}$$

o bien

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j (\hat{H} - E_0) \psi_j dz = \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \int \psi_k^* \psi_j dz. \tag{5}$$

utilizando la ortogonalidad de funciones se tiene que la ecuación anterior se convierte en

$$I = \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \delta_{kj}, \tag{6}$$

efectuando la suma sobre las j y como la delta de Kronecker anula todos los factores excepto j=k.

$$I = \sum_k |a_k|^2 (E_k - E_0). \tag{7}$$

Debido a que  $E_0$  es el valor más bajo de la energía se cumple que  $(E_k - E_0) \geq 0$ , y ya que  $|a_k|^2$  es siempre mayor que cero se tiene que todos los términos de la suma son no negativos. Por lo que,  $I \geq 0$ . Por otra parte el teorema también es válido para el caso que  $\{\psi_i\}$  no es discreto.

Supongase que ahora se tiene una función de onda no normalizada que satisface las condiciones límite del problema y se desea aplicar el método variacional. Para lograr esto es necesario que dicha función satisfaga las condiciones del teorema que sustenta al método variacional. Con esta idea en mente, multiplicamos la función  $\psi$  por una constante de normalización N, de manera que N  $\psi$  este normalizada.



donde N está dada por la condición de normalización;

$$|N|^2 \int \psi^* \hat{H} \psi dz = 1, \quad 9$$

por lo que

$$\frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dz}{\int \psi^* \psi dz} \geq \bar{E}_0. \quad 10$$

Esta última ecuación es de un carácter más general que la ecuación 1 e impone una cota superior a la energía del estado base de un átomo.

## 1.2.-Funciones Variacionales Lineales.

Un tipo especial de función muy frecuentemente utilizada en el estudio de las moléculas es la función variacional lineal<sup>2</sup>, que es una combinación linealmente independiente de las n-funciones  $f_1, \dots, f_n$ .

$$\psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_{j=1}^n c_j f_j \quad 1$$

donde  $\psi$  es una función variacional de prueba y los coeficientes  $C_j$  son los parámetros por determinar minimizando la integral variacional. Donde las funciones  $f_j$  deben satisfacer las condiciones límite del problema. Siendo la función  $\psi$  real.

Aplicando el principio variacional a partir de la ecuación 10 de la sección anterior a la función variacional lineal tenemos;

$$\int \psi^* \psi dz = \int \sum_{j=1}^n c_j^* f_j \sum_{k=1}^n c_k f_k dz = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k \int f_j^* f_k dz. \quad 2$$

se define la integral de acoplamiento  $S_{jk}$  como

$$S_{jk} = \int f_j^* f_k dz = \int f_j f_k dz. \quad 3$$

de donde tenemos

$$\int \psi^* \psi dz = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk}. \quad 4$$

substituyendo en la ecuación 1 en el numerador de la ecuación 10 de la sección anterior, se tiene que

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi dz = \sum_j \sum_k c_j c_k \int f_j \hat{H} f_k dz, \quad 5$$

utilizando la notación:

$$\int f_j \hat{H} f_k dz = H_{jk}, \quad 6$$

la ecuación 5 se transforma en;

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi dz = \sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk}. \quad 7$$

así pues, la integral variacional  $W$  se puede escribir como:

$$W = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi dz}{\int \varphi^* \varphi dz} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}}{\sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk}}, \quad 8$$

o bien como

$$W \approx \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} = \sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk}. \quad 9$$

La tarea ahora es minimizar  $W$  de manera que nos podamos aproximar a  $E_0$  ( $W \approx E_0$ ) tanto como nos sea posible. Por otra parte, la integral variacional  $W$  es una función de las  $n$ -variables independientes  $C_1, \dots, C_n$ .

$$W = W(C_1, \dots, C_n) \quad 10$$

Una condición necesaria para obtener un mínimo para  $W$  es que la derivada parcial respecto a cada una de las variables independientes sea cero.

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0. \quad i=1, \dots, n. \quad 11$$

De la derivada parcial de la ecuación 9 con respecto a las  $C_i$

se obtienen n-ecuaciones lineales.

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \left\{ W \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} \right\} = \frac{\partial}{\partial c_i} \left\{ \sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk} \right\}, \quad 12$$

ahora bien

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} = \sum_j \sum_k \left[ \frac{\partial}{\partial c_i} (c_j c_k) \right] S_{jk} = \sum_j \sum_k \left( \frac{\partial c_j}{\partial c_i} c_k + \frac{\partial c_k}{\partial c_i} c_j \right) S_{jk}, \quad 13$$

como las  $C_j$  son variables independientes, se cumple que

$$\frac{\partial c_i}{\partial c_j} = 0 \quad \text{si } j \neq i \quad \text{y} \quad \frac{\partial c_i}{\partial c_i} = 1 \quad \text{si } j = i \quad 14$$

por lo tanto

$$\frac{\partial c_i}{\partial c_j} = \delta_{ij}, \quad 15$$

de la ecuación anterior se tiene que;

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} = \sum_j \sum_k c_k \delta_{ij} \delta_{jk} + \sum_j \sum_k \delta_{ik} \delta_{jk}, \quad 16$$

haciendo convenientemente una de las sumas en las dobles sumatorias del miembro derecho de la ecuación 16 obtenemos que

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} = \sum_k c_k S_{ik} + \sum_j c_j S_{ji}, \quad 17$$

si ahora nos valemos del hecho de que

$$S_{jk} = S_{kj}^* = S_{kj}, \quad 18$$

(esta última ecuación se obtiene del hecho de que se está trabajando con funciones reales) podemos escribir la ecuación 17 en la siguiente forma;

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} = 2 \sum_{k=1}^n c_k S_{ik}. \quad 19$$

De manera análoga tenemos que el miembro derecho de la ecuación 12 que se cumple

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_i \sum_k c_i c_k H_{ik} = 2 \sum_k c_k H_{ik}, \quad 20$$

donde se utilizó el hecho de que;

$$H_{ji} = H_{ij}^* = H_{ij} \quad 21$$

La validez de la ecuación 21 radica en el hecho de que  $\hat{H}$  es un operador hermitiano y estamos trabajando con funciones reales.

Con base a lo anteriormente expuesto llegamos a que la ecuación 12 está dada por:

$$2W \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} = 2 \sum_k c_k H_{ik}, \quad 22$$

$$\sum_k \{ (H_{ik} - W S_{ik}) c_k \} = 0, i=1, 2, \dots, n. \quad 23$$

de donde tenemos n ecuaciones lineales homogéneas de n incógnitas.

Para obtener una solución del sistema de ecuaciones lineales homogéneas, aparte de que las  $C_i$  deben anularse, el determinante de los coeficientes debe anularse, osea,  $\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0$ , escrito de otra manera.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - WS_{11} & H_{12} - WS_{12} & \dots & H_{1n} - WS_{1n} \\ H_{21} - WS_{21} & H_{22} - WS_{22} & \dots & H_{2n} - WS_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - WS_{n1} & H_{n2} - WS_{n2} & \dots & H_{nn} - WS_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad 24$$

El desarrollo del determinante 24 nos da una ecuación algebraica de grado  $n$  en la incógnita  $W$  con  $n$  raíces. Agrupando estas  $n$  raíces en orden creciente las cuales se denotan por;

$$W_0 \leq W_1 \leq W_2 \leq \dots \leq W_{n-1} , \quad 25$$

y numerando los estados del sistema en orden de energía creciente se tiene

$$E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_{n-1} \leq E_n \leq E_{n+1} \dots , \quad 26$$

donde las  $E_i$  representan los valores verdaderos de la energía de los distintos estados del sistema. Ahora bien, por el principio variacional se tiene que ;

$$\bar{E}_0 \leq W_0 . \quad 27$$

Así pues, el método variacional aplicado a las funciones variacionales lineales proporciona una cota superior a la energía de los  $n$  primeros estados del sistema utilizando las raíces de los  $W_0, W_1, \dots, W_{n-1}$ . Como aproximaciones a las energías de los  $n-1$  estados inferiores.

Si se desearan aproximaciones a las energías de más estados, esto es posible lograrlo incrementando el número de funciones  $f_k$ , a la función de onda prueba  $\psi$ . Por otra parte, el número de funciones  $f_k$  aumenta (o al menos no disminuye) la precisión, en las energías obtenidas. La dificultad principal al aplicar este método radica en obtener la integral variacional  $W$ , a partir de la ecuación 24. Por ejemplo suponiendo que se tuviese una ecuación de grado 80 resolverla es una tarea poco placentera que se ve disminuida con el uso de las computadoras.

Por otra parte, este método puede ser utilizado para obtener una aproximación a la función de onda por ejemplo la del estado fundamental. Esto se logra tomando el valor de  $W_0$  que se ha encontrado y lo sustituimos en el conjunto de ecuaciones 19 para obtener los valores de los coeficientes  $C_1, \dots, C_n$ . Posteriormente se resuelve el sistema para  $C_2, \dots, C_n$  en función de  $C_1$  y finalmente se determina  $C_1$  por normalización. El uso de las raíces superiores nos da aproximaciones a las funciones de onda de los estados excitados.

### 1.3.-Teoría de Perturbaciones Independiente del Tiempo.

En esta sección se atenderá a otro método de aproximación mecánico-cuántico, la teoría de perturbaciones independiente del tiempo<sup>1-7</sup>.

En este método se cuenta con un hamiltoniano independiente del tiempo  $\hat{H}$  cuya ecuación de Schoedinger para las funciones propias y valores propios de los estados estacionarios ligados no se sabe resolver.

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$$

Una manera de resolver el problema es suponer que el hamiltoniano,  $\hat{H}$  es ligeramente diferente de un hamiltoniano  $\hat{H}^0$ , cuya ecuación de Schoedinger se sabe resolver:

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} = E_n^0 \psi_n^{(0)}$$

La diferencia entre estos hamiltonianos define una perturbación,  $\hat{H}'$ , la cual relaciona al sistema perturbado de hamiltoniano  $\hat{H}$  con el sistema sin perturbar de hamiltoniano  $\hat{H}^0$ . Dicha relación está dada por:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'.$$

3

El objetivo de la teoría es relacionar las funciones y valores propios del sistema sin perturbar con las funciones y valores propios del sistema perturbado. La manera de llevar esta a cabo, es suponer que la perturbación se efectúa en pequeñas etapas, dando un cambio continuo del sistema sin perturbar al perturbado. Matemáticamente esto equivale a introducir un parámetro  $\lambda$  en el hamiltoniano, de manera que

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}'$$

4

De esta ecuación es claro, que cuando  $\lambda=0$  se recupera el sistema sin perturbar. Conforme  $\lambda$  se aproxima a 1 la perturbación aumenta y cuando  $\lambda=1$  la perturbación se ha llevado a cabo. Así pues, introducir el parámetro  $\lambda$  nos permite relacionar las funciones propias del sistema perturbado con las sin perturbar.

#### 1.4.-Teoría de Perturbaciones no Degenerada Independiente del Tiempo.

Supongase que  $\psi_n^{(0)}$  corresponde a una función de onda de un nivel particular no degenerado, sin perturbar, con energía  $E_n^0$ . Y por otra parte supongase que  $\psi_n$  es la función de onda perturbada en la que se convierte  $\psi_n^{(0)}$  cuando se aplica la perturbación.

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') \psi_n = E_n \psi_n.$$

5

Dado que el hamiltoniano depende de  $\lambda$ , tanto las funciones propias  $\psi_n$  como los valores propios  $E_n$  dependen de  $\lambda$ , es decir:

$$\begin{aligned}\psi_n &= \psi_n(\lambda, q), \\ E_n &= E_n(\lambda).\end{aligned}$$

6

Donde las  $q$  indican las coordenadas espaciales del sistema. Desarrollando  $\psi_n$  y  $E_n$  en serie de potencias de Taylor y agrupando potencias iguales de  $\lambda$ ; se tiene que  $E_n$  y  $\psi_n$  están dados por:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)},$$

6-a

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^k,$$

6-b

donde

$$\psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0}$$

 $i=1,2,\dots$ 

7-a

$$y \quad E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0}$$

 $i=1,2,\dots$ 

7-b

Son las correcciones de orden  $K$  a la función de onda y a la energía respectivamente. Substituyendo estos desarrollos en la ecuación 5 y agrupando en potencias iguales en  $\lambda^k$  hasta primer orden se obtiene para el término independiente;

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} = E_n^0 \psi_n^{(0)}$$

'8

y, para la primer potencia en  $\lambda$ ;

$$(\hat{H}^{(1)} - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}^1) \psi_n^{(0)}.$$

9

La primera ecuación es la ecuación de Schoedinger cuya solución se conoce. Debido a que  $\hat{H}^0$  es un operador hermitiano, el conjunto de funciones propias del sistema sin perturbar es un conjunto completo de funciones co-



nocidas; así pues, es posible desarrollar en términos de las funciones de onda sin perturbar, es decir:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{j=1}^{\infty} a_j \psi_j^{(0)}, \quad 10$$

substituyendo esta última ecuación en la ecuación 9 y utilizando la ecuación de eigenvalores se tiene,

$$\sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_j^{(0)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(0)}, \quad 11$$

multiplicando por  $\psi_n^{(0)*}$  e integrando sobre todo el espacio obtenemos:

$$\int \psi_n^{(0)*} \sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_j^{(0)} dz = \int \psi_n^{(0)*} (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(0)} dz, \quad 12$$

que es igual

$$\sum_j a_j (E_j - E_n^{(0)}) \delta_{mj} = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle, \quad 13$$

efectuando la suma  $\sum$  sobre las  $j$ , únicamente nos restan los términos con  $m=n$  y nos resulta.

$$a_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad 14$$

De la ecuación anterior, hay dos casos a considerar a) cuando  $m=n$  y b)  $m \neq n$ . Para  $m=n$  el miembro izquierdo de la ecuación es igual a cero. Por lo que,

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \equiv \hat{H}'_{nn}. \quad 15$$

Que es la corrección a primer orden a la energía, que promedia la perturbación  $\hat{H}'$  para las funciones sin perturbar. Si  $\lambda=1$ , es decir, suponiendo que el radio de convergencia  $R$  de la serie 6 es mayor que 1, la corrección de primer orden, a partir de la ecuación 6-b se obtiene;

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad 16$$

Calculando la corrección a primer orden en la función de onda para el caso cuando  $m \neq n$  se tiene que,

$$a_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle, \tag{17}$$

ya que por hipótesis el nivel es no degenerado,  $E_m^0 \neq E_n^0$  para  $m \neq n$  podemos dividir la ecuación 17 por  $(E_m^0 - E_n^0)$  obteniendo

$$a_m = \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})}, \text{ con } m \neq n \tag{18}$$

Ahora bien, la función de onda de primer orden está dada por;

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m a_m \psi_m^{(0)} \tag{19-a}$$

o bien

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \psi_m^{(0)}. \tag{19-b}$$

Considerando la corrección a primer orden en la función de onda, está dada por;

$$\psi_n \approx \psi_n^{(0)} + \sum_m \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \psi_m^{(0)}, \tag{20}$$

si ahora igualamos los coeficientes en  $\lambda^2$  para el desarrollo en la serie de Taylor de la ecuación 2 se tiene,

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(1)}. \tag{21}$$

Desarrollando la corrección de segundo orden a la función de onda en términos de  $\psi_n^{(0)}$  podemos escribir,

$$\psi_n^{(2)} = \sum_j \psi_j^{(0)} \tag{22}$$

substituyendo la ecuación 22 en la 21 y multiplicando por  $\psi_n^{(0)*}$  e integrando sobre todo el espacio obtenemos,

$$\int \psi_n^{(0)*} \sum_j b_j (\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \psi_j^{(0)} dz = E_n^{(2)} \delta_{nn} + E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_n | \hat{H}' | \psi_n \rangle, \tag{23}$$

si ahora utilizamos la ecuación de eigenvalores y efectuamos la sumatoria sobre los estados n resulta;

$$b_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle. \quad 24$$

Examinemos nuevamente el caso para cuando  $m=n$ . De la ecuación anterior se tiene que;

$$0 = E_n^{(2)} + E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle, \quad 25$$

utilizando el hecho de que,

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \psi_k^{(0)}, \quad 26$$

y substituyendo en la primera integral de la ecuación 25, se tiene que esta está dada por:

$$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_m^{(0)} | \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \psi_k^{(0)} \rangle. \quad 27$$

O bien, utilizando el hecho de que  $\hat{H}'_{kn}$  son constantes, y la delta de Dirac. El resultado para la energía (la sumatoria no incluye el término  $k=n$  pues la  $\delta$  de Kronecker elimina todos estos términos, es decir,  $\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$ ) es

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_k^{(0)} dz = \sum \frac{H'_{kn} H'_{nk}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})}, \quad 28$$

y ya que el operador  $\hat{H}'$  es un operador hermitiano se cumple que,

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})}. \quad 29$$

Podría pensarse que el resultado anterior es una consecuencia de haber elegido  $a_n = 0$ . Sin embargo, si en lugar de la ecuación 24 hubiésemos utilizado

$$\psi_n^{(1)} = a_n \psi_n^{(0)} + \sum \frac{H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \psi_k^{(0)}. \quad 30$$

Obtendríamos la misma ecuación para la energía  $E_n^2$ . Con base a lo anterior, la expresión para la energía de los estados perturbados para  $\lambda=1$ , se transforma en

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \hat{H}_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{|\hat{H}_{nk}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})}$$

De la ecuación 20 se tiene que el efecto de la perturbación sobre la función de onda, es una mezcla de las contribuciones de los otros estados  $\psi_m^0$ . Por otra parte, para la corrección a la energía de primer orden hay que evaluar la integral  $H'_{nn}$ , ec.15, mientras que para evaluar la corrección a la energía de segundo orden es necesario calcular los elementos de la matriz  $\hat{H}$ , los cuales corresponden a los estados  $n$  y a los restantes estados  $k$ . Y posteriormente efectuar la suma infinita en la ecuación 31. Tarea que en muchos casos hace imposible evaluar exactamente la corrección a segundo orden en la energía.

La razón para tener una suma extendida a todos los estados, estriba en que necesitamos un conjunto completo de funciones, por tanto, es necesario incluir en la suma todas las funciones de onda linealmente independientes. Por otra parte, con la teoría de perturbaciones independiente del tiempo solamente las excitaciones simples y dobles contribuyen en las correcciones a la energía de segundo y tercer orden. Por lo que, esta teoría es una guía efectiva en las primeras etapas del cálculo.

### 1.5.-Método de Campo Autoconsistente de Hartree-Fok.

El hamiltoniano atómico para un átomo de n-electrones, suponiendo núcleos infinitamente pesados esta dado por<sup>5,6</sup>:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

donde  $\sum_{i=1}^n \nabla_i^2$  -contiene los operadores de energía cinética para los electrones.

mientras que  $\sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i}$  -corresponde a la energía potencial para las atracciones entre los núcleos de carga Z y los electrones.

y  $\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$  -corresponde a la energía potencial de las repulsiones interelectrónicas.

De este hamiltoniano se tiene que la ecuación de Schoedinger no es separable, debido a los términos de repulsión interelectrónica  $e^2/r_{ij}$ . Pero recordando la teoría de perturbaciones estos términos se podrían despreciar, con lo cual se obtendría una función de onda de orden cero. La ecuación de Schroedinger podría entonces separarse en n ecuaciones de un electrón hidrogenoide. La función de onda de orden cero bajo este contexto es un producto de n-orbitales hidrogenoides de la forma;

$$\psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) f_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \dots f_n(r_n, \theta_n, \varphi_n),$$

donde los orbitales hidrogenoides están dados por

$$f = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi).$$

La función de onda aproximada dada por la ecuación 2 a pesar de ser util cualitativamente, deja mucho que desear cuantitativamente. Una de las razones radica en que los orbitales hidrogenoides emplean la misma carga nuclear Z. Pero es conocido por el tratamiento variacional que empleando diferentes cargas atómicas efectivas para los diferentes orbitales (esto con el objeto de tomar en cuenta el apantallamiento de los electrones) se obtiene una mejor aproximación a la función de onda.

Pero aún incluyendo esta consideración se dista mucho de tener una función de onda precisa. El paso siguiente es emplear una función variacional que tenga la misma forma que la ecuación 2 pero que no esté restringida a utilizar orbitales hidrogenoides o de cualquier otra forma particular, es decir,

$$\Psi = \phi_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) \phi_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \dots \phi_n(r_n, \theta_n, \varphi_n),$$

en esta ecuación se determinan las funciones  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$  que minimizan la integral variacional (1.1.10), explícitamente;

$$\int \frac{\psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}.$$

Ahora la tarea es mucho más ardua que la que se presenta en un cálculo variacional donde se escoge una función de prueba que incluye varios parámetros. Ahora se han de variar las funciones  $\phi_i$  y encontrar las mejores funciones posibles. Sin embargo, la ecuación de Schroedinger será tan solo una función aproximada, esto es debido a que usualmente en un cálculo de las funciones de onda, se aproximan los mejores orbitales posibles por medio de orbitales que son el producto de un factor radial y un armónico esférico.

$$\phi_{i,l}(r, \theta, \varphi) = R_{i,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

El procedimiento para el cálculo de los orbitales  $g_i$ , fue introducido por Hartree y recibe el nombre de Método de Campo Autoconsistente (SCF). El procedimiento de Hartree consiste en primer lugar en escoger una función de onda en forma de producto de la siguiente forma;

$$\Psi^0 = \phi_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) \dots \phi_n(r_n, \theta_n, \varphi_n),$$

donde las  $S_i$  son funciones de onda normalizada de  $r$  multiplicada por un armónico esférico. Para la ecuación anterior la densidad de probabilidad del electrón  $i$  es  $|\phi_i|^2$ . Centrando la atención en el electrón 1, es plausible considerar los elec

trones 2,3,...n como si formaran una distribución estática de carga eléctrica a través de la cual el electrón 1 se mueve; Dicho de otra manera, se promedian las interacciones instantáneas entre el electrón 1 y los demás electrones. La energía de interacción entre dos cargas puntuales  $q_1$  y  $q_2$  está dada por:

$$V_{12} = \frac{q_1 q_2}{r_{12}} . \quad 8$$

Tomando  $q_2$  y esparciéndola hasta obtener una distribución continua de carga de manera que  $\rho_2$  sea la densidad de carga. La carga infinitesimal en el volumen infinitesimal está dada por;  $\rho_2 dV_2$  y sumando las interacciones entre  $q_1$  y los elementos infinitesimales de carga, se obtiene

$$V_{12} = q_1 \int \frac{\rho_2 dV_2}{r_{12}} . \quad 9$$

Para el electrón 2 la densidad de carga de la nube hipotética es  $\rho_2 = -e|\psi_2|^2$ . Por lo tanto,

$$V_{12} = e^2 \int \frac{|\phi_i|^2}{r_{ij}} dV_j \quad 10$$

sumando las interacciones con los otros electrones, se obtiene;

$$V_{12} + V_{13} + \dots + V_{1n} = \sum_{i=2}^n e^2 \int \frac{|\phi_i|^2}{r_{ij}} dV_j \quad 11$$

La energía potencial de interacción entre el electrón 1 y los otros electrones y el núcleo está dada por:

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{i=2}^n e^2 \int \frac{|\phi_i|^2}{r_{ij}} dV_j - \frac{Ze^2}{r_j} \quad 12$$

Suponiendo ahora que el potencial efectivo que actúa sobre un electrón en un átomo puede aproximarse por una función de  $r$  solamente (aproximación de campo central). Es posible promediar  $V(r, \theta, \varphi)$  para los diferentes ángulos, obteniendo una energía potencial que depende solamente de  $r_1$ :

$$V(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} V(r_1, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta d\varphi} . \quad 13$$

Ahora bien, utilizando  $V(r_1)$  como la energía potencial en una ecuación de Schroedinger de un electrón,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r_1) \right] \tau_{1,l} = \epsilon_1 \tau_{1,l} \quad (14)$$

14

se obtendrá  $\tau_{1,l}$ , que corresponde a un orbital mejorado para el electrón 1. En la ecuación 14,  $\epsilon_1$  representa la energía del electrón 1 en esta etapa de aproximación. Dado que la energía potencial de la ecuación 14 tiene simetría esférica el factor angular de  $\tau_{1,l}$  es una armónico esférico que implica los números cuánticos  $l_1$  y  $m_1$ . Mientras que el factor radial  $R(r_1)$  de  $\tau_{1,l}$  es la solución de una ecuación de Schroedinger unidimensional. Con este procedimiento obtenemos un conjunto de soluciones  $R(r_1)$  donde el número de modos  $k$  comprendidos entre los límites ( $r=0$  e  $\infty$ ) parten de cero para la energía más baja y aumenta en una unidad para cada energía superior. Del conjunto de soluciones tomamos la que corresponde al orbital que estamos trabajando. Por ejemplo, si el electrón 1 es un electrón 1s de la configuración 1s2p3d del  $\text{Be}^+$ , entonces  $V(r_1)$  se calcula a partir de un electrón 2p y un electrón 3d y utilizamos la solución radial de la ecuación 14 con  $k=0$  para obtener un orbital mejorado 1s. Al electrón 2 se le puede considerar como si se moviera en una nube de densidad de carga,  $-e \{ |\phi_{1,l}|^2 + \dots + |\phi_{n,l}|^2 \}$ ,

debida a los otros electrones con la que calculamos una energía potencial efectiva  $V(r_2)$  que ha de ser utilizada para resolver la ecuación de Schroedinger para el electrón 2, obteniéndose un orbital mejorado  $\tau_{1,2}$ . Este proceso se continua hasta obtener una serie de orbitales mejorados para los  $n$ -electrones. Y entonces se regresa al electrón 1 repitiendo el mismo proceso hasta no obtener un cambio significativo entre dos iteraciones consecutivas. El conjunto final de orbitales nos dá las funciones autoconsisistentes de Hartree.



Para obtener la energía en la aproximación S.C.F. parece natural hacer la suma de las energías orbitales de los electrones; lo cual es incorrecto pues al calcular la energía orbital  $\epsilon_i$ , se resuelve una ecuación de Schroedinger para un electrón de la forma de la ecuación 14, la energía potencial dada en esta ecuación incluye en forma promediada las repulsiones entre los electrones  $1y2, 1y3, \dots, 1yN$ . Por otro lado, cuando se calcula  $\epsilon_2$  resolvemos una ecuación de Schroedinger cuya energía potencial incluye las repulsiones entre los electrones  $2y1, 2y3, \dots, 2yN$ . Si se tomase la  $\{\epsilon_i$  se tendría en cuenta cada repulsión interelectrónica dos veces. Por lo contrario, para obtener la energía total,  $E$ , del átomo debemos tomar

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \sum_{j=1}^n \sum_{i>j} \iint e^2 |\phi_i(i)|^2 |\phi_j(j)|^2 dv_i dv_j, \quad 15$$

de donde se han restado las repulsiones promediadas de los electrones de la suma de las energías orbitales.

Considerando la suma de las densidades de probabilidad de Hartree, para los electrones de una subcapa completa tenemos

$$2 \sum_{m=-l}^l |R_{n,l}(r)|^2 |Y_m^l(\theta, \psi)|^2 = 2 |R_{n,l}(r)|^2 \sum_{m=-l}^l |Y_l^m(\theta, \psi)|^2. \quad 16$$

Por el teorema de adicción de armónicos esféricos<sup>5</sup>, se tiene que la suma del segundo miembro de la ecuación 16 es igual a  $(2l+1)/2\pi$ . Por lo tanto, la suma de densidades de probabilidades es  $[(2l+1)/2\pi] |R_{n,l}(r)|^2$  expresión que es independiente de los ángulos<sup>6</sup>.

Sin embargo, para la función de onda como producto de hartree (ec.14) no es del todo correcta pues no toma en consideración que la función de onda verdadera debe tener explícitamente el espín y debe de ser antisimétrica para el intercambio de electrones. Así pues, en lugar de tomar orbitales espaciales, debemos tomar orbitales de espín y lo conveniente

es tomar una combinación lineal antisimétrica de producto de espinorbitales. Este hecho lo puntualizaron Fok y Slater en 1930. Como ya es conocido un cálculo SCF que emplee orbitales de espín antisimétricos recibe el nombre de cálculo Hartree-Fok. Un determinante de Slater de espinorbitales proporciona la antisimetría requerida. Así pues, para llevar a cabo un cálculo Hartree-Fok para el estado fundamental del  $\text{Be}^+$  debemos partir de la función.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} f(1)\alpha(1) & f(1)\beta(1) & g(1)\alpha(1) \\ f(2)\alpha(2) & f(2)\beta(2) & g(2)\alpha(2) \\ f(3)\alpha(3) & f(3)\beta(3) & g(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad 17$$

donde se proponen las funciones  $f$  y  $g$  para los orbitales  $1s$  y  $2p$ . Acto seguido, se desarrolla el proceso iterativo SCF hasta no obtener una mejora en las funciones  $f$  y  $g$ ; este proceso dará como resultado la función de onda Hartree-Fok para el estado fundamental del  $\text{Be}^+$ . Las ecuaciones diferenciales para calcular los orbitales Hartree-Fok tienen la forma

$$\hat{H}_i^{\text{ef}} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad i=1,2,\dots,N. \quad 18$$

las cuales son de la misma forma que la ecuación 14, En la ecuación 18  $\phi_i$  representa el espinorbital del electrón  $i$ , el operador  $\hat{H}_i^{\text{ef}}$  es el hamiltoniano Hartree-Fok efectivo para cada electrón  $i$ .

Originalmente los cálculos Hartree-Fok se efectuaron numéricamente y los orbitales resultantes se daban como tablas de la función radial para los distintos valores de  $r$ . Roothaan en 1951, propuso representar los orbitales de Hartree-Fok como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones conocidas como FUNCIONES BASE. Así para el caso del  $\text{Be}^+$  escribimos los orbitales espaciales  $1s$  y  $2p$  de H.F. en la forma

$$f = \sum_i b_i \chi_i \quad \text{y} \quad g = \sum_i c_i \chi_i, \quad 19$$

donde las  $\chi_i$  es un conjunto completo de funciones y b y c son los coeficientes a determinar por el proceso iterativo SCF.

El conjunto de funciones base más comúnmente empleado es el conjunto de orbitales tipo Slater (OTS), que son de la forma:

$$\frac{[2Z/a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} Y_l^m(\theta, \varphi) \exp\{-Zr/a_0\}$$

20

El conjunto de estas funciones, con l, m y n enteros forman un conjunto completo. El parámetro Z es el exponente orbital. Para obtener una representación verdadera precisa de los orbitales Hartree-Fok, debemos incluir un número infinito de OTS en el desarrollo; sin embargo, se pueden obtener resultados bastante precisos utilizando unos cuantos orbitales de Slater adecuadamente elegidos.

## C A P I T U L O   \*\* D O S \*\*

### I n t r o d u c c i ó n

En el cálculo de la función de onda por el método de campo auto consistente de Hartree-Fok se toma de una manera promediada la interacción de los electrones, lo cual nos lleva a tener un error del 1% en energía calculada . Error que en muchos casos corresponde a la energía de enlace entre las moléculas. Debido a esto último es necesario atender a otro tipo de método que nos proporcione una mejor -- función de onda; una que mezcle las contribuciones de configuraciones excitadas. Tal método corresponde al método - de interacción de configuraciones .

## 2.1.- Correlación Electrónica.

Las energías calculadas por el método Hartree-Fok tienen un error aproximadamente del 1%. Energía que en muchos casos corresponde a la energía de enlace entre las moléculas y por otra parte son de gran interés para estudiar la estructura de la materia; por lo que es necesario trabajar con otra técnica para mejorar las funciones de onda y las energías de Hartree-Fok .

Las funciones de campo autoconsistente de Hartree Fok tienen en cuenta las interacciones entre los electrones sólo en forma promediada, y realmente debemos tomar en cuenta las interacciones instantáneas de los electrones . Los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí, a ésto se conoce como correlación electrónica. Entonces, debemos encontrar una manera de introducir la correlación electrónica instantánea en la función de onda.

En realidad, la función de onda H.F. tiene implícita alguna correlación instantánea, debido a esto último es que la función de onda H. F. satisface el requerimiento de antisimetría del principio de exclusión de Pauli; por lo tanto, la función de onda H.F. se anula cuando dos electrones tienen iguales coordenadas espaciales y de espín . Por esta razón, en la función de onda H.F. hay poca posibilidad de que dos electrones se encuentren en la misma región del espacio con igual espín. En consecuencia la función de onda H.F. correlacionan en cierta medida el movimiento de los electrones con igual espín, lo que origina que la energía obtenida a partir de esta función de onda sea más baja que la energía de Hartree .

Por otra parte, se conoce como energía de correlación a la diferencia entre la energía no relativista exacta y la energía de H.F.<sup>1</sup>

$$E_{\text{correlación}} = E_{\text{nr}} - E_{\text{H.F.}}$$

Hay dos procedimientos fundamentales conocidos mediante los cuales se describe la correlación electrónica instantánea. El primer procedimiento consiste en introducir las distancias inter electrónicas,  $r_{ij}$ , en la función de onda. Procedimiento que es conveniente únicamente para átomos de pocos electrones.

El segundo procedimiento es la interacción de configuraciones. Al obtener las correcciones a primero y segundo orden de la función de onda en la teoría de perturbaciones se mezclan contribuciones de configuraciones excitadas dando lugar a la interacción de configuraciones. También es posible considerar interacción de configuraciones en términos del método variacional. Este tema se desarrollará más ampliamente en la siguiente sección por ser una de las bases teóricas con las que se llevó a cabo el cálculo que en este trabajo se presenta.

## 2.2.- Generalidades del método de interacción de configuraciones.

Las características que hacen particularmente importante al método de interacción de configuraciones<sup>1</sup> son las siguientes: En primer lugar, este método es capaz, en principio de dar soluciones exactas a la ecuación no rela

tivista de Schoedinger para  $n$ -electrones. Y en segundo lugar es aplicable en principio a cualquier estado estacionario de un sistema atómico o molecular. El método de interacción de configuraciones es el resultado de aplicar el principio variacional a una función de prueba  $W$  (ec.1.2.8.) escrita como la combinación lineal de muchos términos pre-determinados cada uno de ellos expresado en términos de producto de funciones de un electrón. Estos términos expandidos se construyen satisfaciendo condiciones de frontera o de simetría que son aplicables a la función de onda deseada.

Cabe señalar que dependiendo del tipo de simetría involucrada en el problema a tratar el hamiltoniano debe incluir coordenadas espaciales y espinoriales en las funciones  $\phi_k$ , de la expansión de la función de onda  $\Psi = \sum a_k \phi_k^P$

El tipo de partículas involucradas en nuestro problema son electrones los cuales obedecen el principio de exclusión de Pauli. Así pues, las funciones de onda deben de ser antisimétricas ante el intercambio de dos electrones. Esta condición se satisface escribiendo los términos  $\phi_k$  como combinación lineal de determinantes de Slater<sup>2</sup>. A todos los determinantes que sean posible escribirse a partir de un conjunto  $\{\phi_i\}$  de funciones monoeléctricas que se conocen con el nombre de "expansión de la interacción de configuraciones completa".

El hamiltoniano atómico no relativista para un átomo de  $n$ -electrones es de la forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} .$$

este hamiltoniano,  $\hat{H}$ , conmuta con los operadores de momento angular orbital, de espín,  $(\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z)$  y el operador de paridad

dad  $\mathcal{P}$ . Por lo que, es necesario que las eigenfunciones de  $\hat{H}$  lo sean también de estos últimos operadores. Por otra parte, la función de onda original debe tener una cierta simetría, entonces las componentes de la función de onda que no cumplan con la simetría requerida han de anularse. La manera de satisfacer esta restricción es por medio de un operador de proyección,  $\hat{\mathcal{P}}$ , el cual al aplicarlo a la función de onda original aniquila todas las componentes no deseadas.

La expresión para el operador  $\hat{\mathcal{P}}$  es:

$$\hat{\mathcal{P}}(S, \lambda_a) = \prod_{a \neq b} \frac{S - \lambda_b}{\lambda_a - \lambda_b} \quad 2$$

donde  $\hat{S}$  nos dá la simetría que requiere nuestro problema. Por otra parte, la función de onda  $\Psi$  obedece la siguiente ecuación de eigenvalores

$$\hat{S} \Psi = \lambda \Psi. \quad 3$$

Ahora bien, si  $\hat{S}$  representa al operador de momento angular orbital o espinorial es mucho más conveniente expresar a este operador en términos de los operadores de ascenso y descenso<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} \hat{M}_+ &= \hat{M}_x + i \hat{M}_y, \\ \hat{M}_- &= \hat{M}_x - i \hat{M}_y. \end{aligned} \quad 4$$

Bajo esta representación el operador de proyección,  $\hat{\mathcal{P}}$ , toma la siguiente forma:

$$\hat{\mathcal{P}}_{d,m}^{N^2, M} = \frac{(2d+1)!}{(d-m)!} \sum_{\gamma=0}^{d+m-d} \frac{(-1)^\gamma (M_-^{d-m+\gamma})(M_+^{d-m+\gamma})}{\gamma! (2d+\gamma+1)!}, \quad 5$$

donde  $\hat{M}$  corresponde a  $\hat{L}$  o a  $\hat{S}$ ,  $k(k+1)$  es el eigenvalor de  $\hat{M}^2$  que se desea proyectar y  $m$  es el eigen valor de  $\hat{M}_z$ .



### 2.3.- Las configuraciones y su degeneración.

El tipo de funciones de un electrón que han sido utilizadas tanto en trabajos anteriores<sup>5-7</sup> como en el que ahora se presenta corresponden a espín orbitales las cuales tienen la forma :

$$O_{ij} M_{\alpha} M_{\beta} (r, \theta, \varphi, \sigma) = R_{ij}(\bar{r}) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \xi_{m_{\alpha}}(\sigma),$$

siendo  $\xi_{m_{\alpha}}$  alguna de las posibles funciones espín orbitales  $\alpha$  o  $\beta$ ,  $Y_{\ell}^m$  un armónico esférico normalizado y  $R_{ij}$  combinaciones lineales de orbitales tipo Slater,  $S_{kl}$ , de la forma;

$$S_{kl} = N_{kl} r^{(n_{kl} - 1)} \exp \{-Z_{kl} r\},$$

donde  $N_{kl}$  es un factor de normalización y  $Z_{kl}$  es un parámetro variacional no lineal el cual se conoce como exponente orbital. A cada par de índices  $ij$  corresponden  $2(2l+1)$  espín orbitales, por lo que al considerar un conjunto ordenado  $K$ -ésimo de  $N$  índices, o bien, una configuración  $k$  se pueden formar varios determinantes de Slater  $D_k$ , que debido a la forma en que se construyen corresponden a eigenfunciones del operador de paridad,  $\hat{P}$ ,  $L_z$ ,  $S_z$ . Además, se necesita que las funciones  $\phi_k$  empleadas para desarrollar  $\Psi$  sean eigenfunciones de  $L^2$  y  $S^2$ . Entonces para cumplir con el requisito empleamos combinaciones lineales de determinantes correspondientes a una configuración  $k$  empleando el operador de proyección  $\hat{P}$ . A las  $\phi_k$  formadas de ésta manera se les conoce como configuraciones proyectadas. Es común tener más de una configuración proyectada independiente a partir de una configuración  $K$  dada, se dice que tal configuración es degenerada con degeneración  $g_k$ .

Para garantizar la ortogonalidad de las funciones utilizadas en la expansión de  $\Psi$ , se aplica el proceso de ortogonalización de Schmitt al conjunto  $\{\phi_k^p\}$  donde  $p=1,2,\dots,g_k$ . Resultando términos de la forma;

$$\phi_k^p \approx \hat{O}_{L,S}^{\hat{L},\hat{S}} \left( \sum_{a=1}^p D_{ka} b_{ka}^p \right) = \sum_{a=1}^{N_p} D_{ka} C_{ka}^p$$

3

a los términos  $\phi_k^p$  se les conoce como los términos de la expansión de la interacción de configuraciones (C.I.). La suma del miembro izquierdo de la ecuación anterior corre hasta el número máximo de determinantes en la que se pueda expandir a la configuración  $k$ .

La degeneración para una configuración de un estado bajo estudio se obtiene a partir de los números  $\hat{L}$  y  $\hat{S}$  de la configuración. Para electrones no equivalentes, es decir, para aquellos electrones que pertenecen a diferentes subgrupos de  $(n,l)$ , debemos en primer lugar, obtener todos los posibles valores de  $L$ ; por ejemplo, en el caso de un electrón  $-p$  y un electrón  $-d$  los valores de  $\hat{L}$  son  $\hat{L}=3,2,1$ , entonces los electrones forman términos  $F,D$  y  $P$ . El espín de ambos electrones puede ser paralelo o antiparalelo entonces  $S=0,1$ , lo cual implica que tengamos singletes y tripletes. Por lo que, para este caso tenemos 6 términos  $(1,3)_P, (1,3)_D, (1,3)_F$ . Si un tercer electrón es sumado a los dos electrones anteriores su momento angular orbital  $l$ , debe ser sumado vectorialmente a la  $L$  previamente calculada y lo mismo ocurre para el momento de espín  $s$ . Por ejemplo, si un electrón  $-s$  es sumado a la configuración  $pd$  el valor de  $\hat{L}$  permanece sin alterar, mientras que los posibles valores de  $S$  son ahora  $1/2, 1/2, 3/2$  con configuración de espín  $\uparrow\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow\uparrow, \uparrow\uparrow\downarrow$ . Debido a lo anterior los posibles términos son:  ${}^2P(2), {}^2D(2), {}^2F(2), {}^4F, {}^4P, {}^4D$ . Donde el número

ro dos entre paréntesis representa el número de veces que se repite una configuración, es decir, es el valor  $g_k$ . En tonces, si la configuración a ser estudiada es  $1s2p3d$  ésta será doblemente degenerada. Dicho de otra manera, tendremos la configuración  $1s2p3d^2 D^0$ .

## C A P I T U L O   \*\* T R E S \*\*

### I n t r o d u c c i ó n .

En este capítulo se discute la forma de mejorar la base de los espinorbitales a partir de una función de onda nominal a través de la matriz densidad de orden-1. Se espera que con las eigenfunciones de esta matriz la convergencia de la I.C. sea más rápida. Por otra parte al final del capítulo se discuten los criterios en la selección de configuraciones.

### 3.1.- Matriz Hamiltoniana.

Los términos de la expansión I.C. discutidos en el capítulo anterior pueden ser utilizados para escribir los elementos de la matriz hamiltoniana. Dichos elementos tienen la forma:

$$\hat{H}_{k,l}^{(p,q)} = \langle \phi_k^p | \hat{H} | \phi_l^q \rangle .$$

Ahora bien, como las funciones  $\phi_k^p$  y  $\phi_l^q$  son expresables en términos de los determinantes de Slater los elementos de la matriz hamiltoniana se pueden escribir como;

$$\hat{H}_{k,l}^{(p,q)} = \sum_{\alpha=1}^R \sum_{\beta=1}^{n_L} b_{\alpha\beta}^{(p)} C_{\beta\alpha}^{(q)} \langle D_{\alpha\beta} | \hat{H} | D_{\beta\alpha} \rangle .$$

Habiendo calculado los elementos de la matriz hamiltoniana, utilizamos la ecuación de eigenvalores del método variacional .

$$\hat{H} \phi_p = E_p \phi_p ,$$

para obtener los valores de la energía y de los coeficientes  $C_{ip}$  de la expansión I.C.

Una de las maneras de resolver este problema es proponer un vector  $\vec{C}$  y a partir de continuas variaciones acercarnos al vector solución. Este tipo de métodos iterativos los discuten ampliamente los profesores C.Lanzos y J.Shavitt<sup>1</sup>.

La manera empleada en este trabajo para resolver

el problema de la ecuación 3 es la misma que ha sido utilizada en las referencias 5-7 del capítulo anterior. El método consiste en transformar la matriz hamiltoniana en su forma triangular. Donde los elementos de la matriz son cero excepto los elementos que se encuentran en la diagonal principal y en las dos diagonales adyacentes. A continuación se calculan los eigenvectores de la matriz triangular, así como sus correspondientes eigenvalores, que son los mismos que contenían la matriz original <sup>2</sup> de la ecuación 1.

### 3.2.- Matriz Densidad y Orbitales Naturales.

Una forma de obtener la función de onda  $\Psi$ , es principiando con una función de onda nominal <sup>2</sup>, entendiéndose por esto una función de onda cuya precisión es intermedia entre un conjunto mínimo de OTS y la función de onda saturada de H.F., pero con la particularidad de que proporciona una energía muy cercana a la que se obtiene con la función de onda saturada. Ahora bien, un cálculo I.C. que incluya todas las excitaciones simples y dobles que se puedan formar con la base de funciones de un electrón  $\phi_k$ , en términos de los determinantes de Slater puede ser considerada como una función de onda preliminar. Posteriormente se buscan nuevos OTS que den lugar a orbitales que sean óptimos para expandir las excitaciones dobles en un par de espinorbitales H.F. Para seleccionar los nuevos OTS uno elige de los varios conjuntos de parámetros  $(n_j, Z_j)$  los que proporcionen la mejor energía I.C. Para propósitos de optimización en la expansión I.C. para cada capa se incluyen únicamente excitaciones simples y dobles. A fin de estimar la precisión y en muchos casos mejorar las funciones de onda obtenidas por el procedimiento anterior utilizamos la ma

triz densidad de primer orden. La matriz densidad de orden  $p \leq n$  está definida por:

$$\gamma^p(x'_1, x'_2, \dots, x'_p | x_1, x_2, \dots, x_p) = \binom{N}{p} \int \Psi^*(x'_1, \dots, x'_n) \Psi(x_1, \dots, x_n) dx_r, \quad 1$$

donde  $\Psi$  es una función normalizada de muchos cuerpos,  $dx_r = dx_{p+1}, \dots, dx_n$  y  $X_i = (\sigma_i, r_i)$ . De la ecuación 1 se obtiene la matriz densidad de orden 1 que está dada por:

$$\gamma(x'_1 | x_1) = N \int \Psi^*(x'_1, \dots, x'_n) \Psi(x_1, \dots, x_n) dx_2, \dots, dx_n. \quad 2$$

Esta ecuación es posible expresarla en términos de funciones I.C.,  $\phi = \sum_i D_i c_i$ , donde los determinantes de Slater  $D_i$  están formados a partir de funciones espinorbitales  $\phi_{kr}$  (ver ecuación 2.3.1). Tomando en consideración lo anteriormente dicho se tiene;

$$\gamma(x'_1 | x_1) = \sum_{k,l} \left\{ \sum_{i,j} (-1)^{P_{ij}} c_i^* c_j \right\} \phi_{kr}^*(x'_1) \phi_{lr}(x_1), \quad 3$$

donde  $P_{ij}$  es la paridad de la permutación para alinear a los espinorbitales que coinciden, mientras que la sumatoria interna del miembro derecho de la ecuación 3 corre sobre todos los pares  $(ij)$  de los determinantes  $D_i$  y  $D_j$  diferentes a lo más en los espinorbitales  $k, l$ .

Con base en lo anterior, es posible escribir la matriz densidad de orden 1 como:

$$\gamma(x'_1 | x_1) = \sum_{k,l} \gamma_{k,l} \phi_{kr}^*(x'_1) \phi_{lr}(x_1), \quad 4-a$$

con

$$\gamma_{k,l} = \sum_{i,j} (-1)^{P_{ij}} c_i^* c_j. \quad 4-b$$

Se conoce a  $\chi_{k\lambda}$  como los elementos de la matriz densidad que corresponde a la representación de  $\delta'(x'_i|x_i)$  en la base  $\{\phi_i\}$ . Annik. Bunge<sup>3</sup> discute ampliamente el cálculo de  $\chi_{k\lambda}$ . Por otra parte, a las eigenfunciones de la matriz densidad se les conoce como espinorbitales naturales (EON). El tipo de eigenfunciones utilizadas en este trabajo son eigenfunciones independientes del espín,

$$\delta(r'_i, r_i) = \sum_{\phi} \chi(x'_i | x_i).$$

5

las cuales se conocen como orbitales naturales (ON).

La razón principal por la que en cálculos I.C. se trabaja con ON es que con estos orbitales se puede obtener una convergencia más rápida de la I.C. dicho de otra manera se espera que el número de términos necesarios para una precisión dada en la expansión I.C. sea mínima. La demostración de este argumento ha sido dada por Löwdin<sup>4</sup> para dos electrones y hasta ahora no ha fallado para tres electrones<sup>5</sup>.

### 3.3.- Criterios en la Selección de Configuraciones.

Los tres criterios más comúnmente utilizados para seleccionar configuraciones en un cálculo I.C. son:

- i) Teoría de perturbaciones de segundo orden
- ii) Energías parciales ,
- iii) Componentes de los Eigenvectores.

El uso de estos criterios depende del tipo de problema propuesto; por ejemplo si se desea una aproximación no muy precisa a la energía con la teoría de perturbaciones es suficiente.



i) La corrección a segundo orden a la energía en la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrodinger está dada por :

$$E^{(2)} = \sum_i \frac{H_{0i}^2}{(E_0 - H_{ii})} = \Delta E_i \quad 1$$

o en términos de la función de onda de orden cero de Hartree-Fock,  $\phi_{H.F.}$ .

$$E^{(2)} = \frac{\langle \phi_{H.F.} | \hat{H} | \phi_{H.F.}^{(2)} \rangle^2}{(E_{H.F.} - \langle \phi_{H.F.}^{(2)} | \hat{H} | \phi_{H.F.}^{(2)} \rangle)} \quad 2$$

La energía  $E^2$  en términos de  $\phi_{H.F.}$  es una aproximación razonablemente buena a la contribución de la energía de los términos individuales. Sin embargo para los electrones de las capas externas  $E^2$  no es una buena aproximación a la energía puesto que en ocasiones el orden de magnitud es incorrecto. Por lo cual, es conveniente utilizar el criterio de teoría de perturbaciones únicamente en la etapa preliminar del cálculo.

ii) La energía  $E$  en la representación matricial del hamiltoniano  $\hat{H}$  en un conjunto ortogonal  $\{\phi_i\}$ . Está definida por:

$$E = \sum_i \frac{\langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_i \rangle \epsilon_i}{\epsilon_0} = \sum_i \Delta E_i \quad 3$$

las energías  $\Delta E_i$  definidas de esta manera se les conoce como energías parciales y representan la contribución a la energía  $\Delta E_i$ , cuando una función cualquiera  $\phi_k$ , se excluye de  $\{\phi_i\}$  la componente del nuevo eigenvector satisface la siguiente ecuación:

$$\frac{c_i}{c_0} = \frac{c_i'}{c_0} \quad \forall i \neq k.$$

4

Esta ecuación está directamente relacionada con la estabilidad de la función de onda total,  $\Psi$ , respecto a la exclusión del término  $\phi_k$ ; esto último depende exclusivamente de la naturaleza de  $\phi_k$ . Y se dice que la estabilidad de  $\Psi$  es particularmente buena cuando  $\phi_0 = \phi_{HF}$  y más aún cuando  $\phi_0 = \phi_{tr}$ .

Donde  $\phi_{tr}$  es la función de onda normalizada y truncada que incluye a la configuración de H.F.

iii) Si uno está interesado tanto en una buena aproximación a la energía como en una buena función de onda los términos de I.C. cuya componente de vector sea relativamente grande, aunque su contribución a la energía sea pequeña deben conservarse puesto que pueden ser relevantes a alguna propiedad del sistema diferente de la energía.

## C A P I T U L O \*\* C U A T R O \*\*

### I n t r o d u c c i ó n .

En éste capítulo presentamos los resultados obtenidos en el cálculo no-relativista para el espectro de dobletes carozo-excitado del  $\text{Be}^+$ . El resultado de nuestro trabajo nos permite proponer una asignación para una línea del espectro de dobletes del  $\text{Be}^+$  con un error de  $\pm 0.6 \text{ \AA}$ .

#### 4.1.- Espectro de Dobletes Carozo-Excitado del $\text{Be}^+$ .

La información acerca de los átomos del berilio carozo-excitado y sus iones ha sido obtenida por técnicas tanto experimentales<sup>1-8</sup> como teóricas<sup>9-17</sup>. La técnica experimental que ha dado mejores resultados respecto a los niveles de energía es la técnica de Beam-Foil; la cual se explica a continuación brevemente.

Los átomos excitados de berilio se obtienen acelerando un haz de iones positivos del Be con energías entre 200 y 600 kev. De este proceso resulta un haz constituido de iones positivos y de átomos en estados excitados. A este haz se le hace pasar a través de una finísima lamina de carbón conocidas como el "foil" cuyo espesor es aproximadamente de  $10 \mu\text{gcm}^{-2}$ . El espectro que aquí se produce es recogido por los fotomultiplicadores y se registra finalmente en un multicanal. Los haces iónicos que han sido excitados con el blanco de carbón producen estados doblemente excitados por lo que esta técnica es muy útil para el estudio de estados múltiplemente excitados. En el estudio realizado por T. Andersen<sup>5</sup> y su grupo en los cuartetos doblemente excitados del  $\text{BeII}$  las longitudes de onda por abajo de  $2000 \text{ \AA}$  fueron medidas en el vacío, mientras que las que están por arriba de los  $2000 \text{ \AA}$  fueron medidas en el aire. Una muestra típica del espectro de beam-foil para el berilio se puede observar en la figura 1.

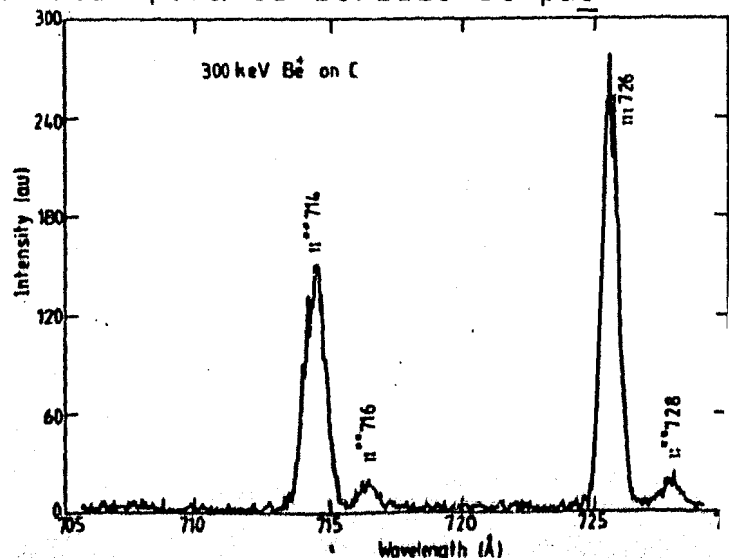


Fig. 4. Beam-foil spectrum of Be showing the wavelength region 705-730 Å. The splitting of the 714 Å line should be noted. The FWHM of an unblended line is 0.71 Å.

Los trabajos teóricos y experimentales en los cuartetos del BeII permitieron asignar longitud de onda a varias transiciones. Sin embargo, las líneas observadas a 3435, 3708, 3852, 3995 Å del espectro beam-foil del Be<sup>+</sup> no tenían asignación alguna por falta de estudios teóricos. Posteriormente con el modelo de potencial<sup>13</sup> "Method Model-Potencial" todas las líneas arriba mencionadas son clasificadas excepto la línea 3995 que se mantenía como un misterio. En la tabla I se indican las asignaciones propuestas por el método de potencial modelo.

Transición	longitud de onda (Å)	
	Potencial Modelo	Observada
2p3p $^4D \rightarrow ^4F^{\circ}(12)$	3278	3284
2s4s $^4S \rightarrow ^2p4s \ ^4P^{\circ}$	3430	3435
2p3p $^4D \rightarrow ^2p4s \ ^4P^{\circ}$	3865	3852
2s4p $^4P^{\circ} \rightarrow ^2p4p \ ^4D$	3721	3708

Tabla I. Longitudes de onda para la transición de cuartetos del BeII.

Para aclarar el misterio alrededor de la línea 3995 Å. Nosotros recurrimos de manera análoga como en el espectro de cuartetos del Be<sup>+</sup> <sup>1</sup>. En el espectro de dobletes se puede observar que hay una emisión muy intensa entre los estados 1s2pnp  $^2P$  y 1s2pnd  $^2D^{\circ}$  por abajo de los 1000 Å. Un cálculo breve para la transición 1s2p5g  $^2G^{\circ} \rightarrow 1s2p4f \ ^2F$  indica que esta se encuentra muy por arriba de los 6000 Å. dejando como únicos candidatos posibles a los estados en la región entre los 2000 y 6000 Å para la transición 1s2p4f  $^2F \rightarrow 1s2pnd \ ^2D^{\circ}$  de los cuales se espera que la transición más intensa sea la del 4f  $\rightarrow$  3d.

#### 4.2.- Cálculo no relativista.

Las energías no relativistas presentadas en esta tesis fueron calculadas variacionalmente por medio de la función de onda C.I.,  $\Psi = \sum \phi_{kr}^{(n)}$  <sup>18-21</sup>. Estas energías no relativistas son aproximadas por la ecuación.

$$E_{nr} = E_u + \Delta E_{ic} + \Delta E_{ots} \quad 1$$

donde  $E_u$  es el límite superior variacional para la energía, mientras que  $E_{ic}$  representa una pequeña corrección al truncamiento I.C y  $E_{ots}$  es el error en el truncamiento de los orbitales tipo Slater (OTS) y cuya determinación se obtiene a partir de una cuidadosa optimización en la energía de los orbitales OTS y de la -- determinación de los parámetros de convergencia <sup>22</sup>.

La expansión I.C utilizada para representar al estado  $1s2p3d^2 D^0$  consistió de 415 términos los cuales incluían excitaciones simples y dobles para los electrones. Mientras que para el estado  $1s2p4f^2 F$  se utilizaron 333 términos con iguales características que los descritos arriba. Las excitaciones triples para ambos estados fueron muy pequeñas alrededor de 2 h (microhartrees). Por otra parte, ambos estados están dominados por el término  $(1s2p)^3 P$  provocando que el orbital natural para el  $1s$  sea muy cercano para ambos estados;  $C_{11} = 0.9938$  y  $C_{12} = 0.9933$  estos valores corresponden al estado base y primer excitado respectivamente.

Los valores obtenidos para los orbitales OTS y sus errores en el truncamiento se muestran en la tabla II. Debido a que nuestro cálculo se llevo a cabo teniendo en mente contribuir a la interpretación del espectro actual y no a dar los resultados más exactos posibles, el cálculo de  $E_{ots}$  tiene una incertidumbre de apenas unos cuantos  $cm^{-1}$ . Sin embargo, los errores en la energía de los OTS nos permite garantizar un error de  $\pm 0.6 \text{ \AA}$  en la longitud de onda. Además de haber considerado en base al estudio de de cuartetos de M. Gálan y C.F. Bunge <sup>11</sup> que  $\Delta E_{ic} = 0$ .

El límite superior para la energía,  $E_u$ , para los estados  $1s2p3d^2 D^0$  y  $1s2p4f^2 F$  es  $-9.416\ 090$  y  $-9.301\ 950$  hartrees, respectivamente. Por lo cual a partir de la ecuación 1 se tiene que  $E_{nr}$  para ambos estados está dada por (ver tabla II):

$$E_{nr} (1s2p3d^2 D^0) = -9.416\ 191 \quad (16)$$

$$E_{nr} (1s2p4f^2 F) = -9.302\ 171 \quad (9)$$

a estas energías es necesario hacerles algunas correcciones que discutiremos a --- continuación.

Tabla II orbitales tipo Slater (OTS) para los estados  $^2D^o(1)$  y  $^2F(1)$  del Be II, y los errores de truncación  $\Delta E_{ots}$  en las capas externas, en  $\mu$ hartrees.

Estado	OTS	$E_{ots}$
$^2D^o(1)$	1s=4.00; 3s=3.36; 4s=5.98; 2s=2.72	$2 \pm 1$
	2p=1.62; 3p=2.68; 4p=1.37; 5p=1.57 6p=3.52;	$10 \pm 3$
	2p=2.90; 3p=3.90; 4p=6.45;	$8 \pm 3$
	3d=0.72; 3d=1.28; 5d=1.655; 3d=4.098; 4d=4.098	$6 \pm 2$
	4f=1.165; 5f=1.335; 4f=5.00; 5f=5.00	$16 \pm 3$
	5g=1.57;	$9 \pm 3$
	l=5	$50 \pm 1$
	error en la truncación de la capa interna	$101 \pm 16$
	error total en la truncación	
$^2F(1)$	1s=4.00; 3s=3.36; 4s=5.98; 2s=2.72	$2 \pm 1$
	2p=1.63; 3p=2.564; 4p=1.42; 5p=4.165; 6p=6.38;	$4 \pm 1$
	7p=4.16;	$5^+ 1$
	3d=1.35; 4d=0.80; 3d=4.87; 4d=3.25; 5d=6.70	$3 \pm 1$
	5d=2.30;	$11 \pm 2$
	4f=0.508; 5f=0.67; 6f=0.694; 4f=4.40; 5f=4.93	$2 \pm 1$
	5g=0.90; 5g=0.826; 6g=1.81;	$2 \pm 1$
	6h=1.27;	$2 \pm 1$
	l=6	$192^+ 1$
	error en la truncación de la capa interna	$221^+ 9$
error total en la truncación		

Tabla III. Cotas superiores de la energía  $E_u$  así como los errores estimados debido al truncamiento de la base  $\Delta E_{ots}$  y la expansión  $\Delta E_{ic}$ . Todas expresadas en unidades atómicas para el Be ( $1 a.u(Be) = 219\,461.36 \text{ cm}^{-1}$ )

	$^2D^o$	$^2F$
$E_u$	-9.416 090	-9.301 950
$\Delta E_{ic}$	despreciable	despreciable
$\Delta E_{ots}$	-0.000 101(16)	-0.000 221(9)
$\Delta E_{nr}$	-9.416 191(16)	-9.302 171(9)

#### 4.3.- Correcciones al Cálculo No-Relativista y la longitud de Onda.

Las correcciones relativistas radiactivas y de polarización de masa,  $E_{rrmp}$ , no son de ninguna manera despreciables para estos niveles de energía. Sin embargo, como el caso,  $1s2p$ , en los estados  $^2D^0$  y  $^2F$  del  $Be^+$  es casi idéntico supondremos que es despreciable. Esta suposición esta fundamentada en el estudio de cuartetos de M. Galán y C.F. Bunge<sup>11</sup>. Por lo que al tomar la diferencia  $E_{rrmp}$  la consideraremos cero. Entonces la diferencia de energías la podemos aproximar por:

$$\Delta E = \Delta \bar{E}_{nr} + \Delta E_{rrmp} \approx \Delta E_{nr}.$$

1

A partir, de los valores absolutos para el  $Be^{++}$   $1s2p$   $^3P^0$  los cuales pueden ser obtenidos de los calculos altamente precisos de Accad y su grupo<sup>23</sup> se deducen los valores absolutos de los términos para los estados más bajos del  $Be^+$ ,  $^2D^0$  y  $^2F$ . El decaimiento del dipolo eléctrico del  $1s2p4f$   $^2F$  a un estado ligeramente excitado  $1s2pnf$   $^2F^0$  en la región de los rayos-X se puede considerar despreciable. debido a que hay una pequeña componente del  $(1s2p)$   $^1P$ ,  $4f$  en la función de onda del  $[(1s2p)^3P]4f$   $^2F$ .

En la tabla IV se muestran los valores necesarios para el cálculo de la diferencia de energías, E. De dicha tabla se obtiene;

$$E \left\{ ^2F(4f) \rightarrow ^2D^0(3d) \right\} = 25\,023 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$$

resultando una longitud de onda en el vacío de  $\lambda_{vacío} = 3996.3 \pm 0.6$ <sup>2</sup>  
 y en el aire de  $\lambda_{aire} = 3995.1 \pm 0.6 \text{ \AA}$ .



Tabla IV. Energías no relativistas,  $E_{nr}$ , en unidades atómicas y los valores absolutos en  $\text{cm}^{-1}$  para los estados  $^2D^0(1)$  y  $^2F(1)$  del  $\text{Be}^+$ . Una unidad atómica  $1 \text{ a.u.}(\text{Be})=219\,461.36 \text{ cm}^{-1}$ .

	$^2D^0(1)$	$^2F(1)$
$E_u$	-9.416 090	-9.301 950
$E_{ic}$	despreciable	despreciable
$E_{ots}$	-0.000 101(16)	-0.000 221(9)
$E_{nr}(\text{ec.4.1.1})$	-9.416 191(16)	-9.302 171(9)
$E_{nr}(\text{Be}^{++} 1s2p \ ^3P)$	-9.174 973 <sup>a</sup>	-9.174 973 <sup>a</sup>
$E(\text{ec.4.3.1}), \text{en cm}^{-1}$	52 938(3)	27 915(2)
$T(\text{Be}^{++} 1s2p \ ^3P)$	1 130 254.3 <sup>b</sup>	1 130 254.3 <sup>b</sup>
$T(\text{BeII}^{**})$	1 077 316(3)	1 102 339(2)

a ref.23 b.ref 11.

Por otra parte, para tener la seguridad que una asignación espectroscópica es correcta es necesario calcular la probabilidad de transición,  $A_{ki}$ . Puesto que, aunque la transición energeticamente sea correcta si la probabilidad de que ésta ocurra es incompatible con los resultados experimentales tal transición no puede ser asignada a la línea en cuestión. La probabilidad de transición para el decaimiento  $^2F \rightarrow ^2D^0$  es  $A_{ki}=2.3 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$  dando un límite superior para la vida media de  $4.36 \pm 0.20 \text{ nseg}$ . La vida media que hemos obtenido puede tener un valor menor si se considera la autoionización radiactiva. En la tabla V se presentan los resultados para  $\lambda$  y  $\sigma$  obtenidos en el cálculo no-relativista en la técnica de beam-foil.

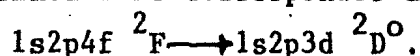
	Cálculo no-relativista	Beam-Foil <sup>6</sup>
Longitud de Onda, (Å)	$3\,995.1 \pm 0.6$	$3\,995 \pm 1$
Vida Media, (nseg)	$4.36 \pm 0.20$	$3.6 \pm 0.3$

Tabla V. Longitudes de onda y vidas medias para el decaimiento  $(4f) \ ^2F \rightarrow (3d) \ ^2D^0$  del  $\text{Be}^+$ .

#### 4.4.- Conclusiones

Los primeros resultados experimentales obtenidos por Hontzeas et al<sup>1</sup> para el espectro de dobletes del Be<sup>+</sup> muestran una línea con  $\lambda = 3\ 995.1 \overset{\circ}{\text{A}}$  y con vida media  $\tau = 3.2 \pm 0.4$  nseg. Los resultados mas recientes obtenidos por T. Andersen et al<sup>6</sup> indican que la vida media para dicha línea es de  $3.6 \pm 0.3$  nseg. Por otra parte, los calculos teóricos con la teoría multiconfiguracional de Hartree-Fock,<sup>13</sup> el modelo potencial<sup>14</sup> y el método I.C<sup>11</sup> se logran identificar muchas de las líneas que faltaban en el espectro de cuartetos. Sin embargo la línea 3 995 permanecía como una incógnita.

Los resultados que en este trabajo se obtuvieron indican que el espectro de beam-foil del Be<sup>+</sup> debe tener una línea con  $\lambda = 3\ 995.1 \pm 0.6 \overset{\circ}{\text{A}}$  con  $\tau = 4.36 \pm 0.20$  nse. Y sin duda alguna dicha línea debe corresponder a la transición



esto indica que tal línea está en el espectro de dobletes y no en el de cuartetos como se supone. Nosotros nos hemos restringido a los estados <sup>2</sup>F y <sup>2</sup>D por ser la --- región del espectro mejor comprendida. Progresos futuros en esta región requeriran una cercana colaboración entre los grupos teóricos y experimentales.

## B i b l i o g r a f í a.

## Capítulo 1.

1. Luis de la Peña, Introducción a la Mecánica Cuántica, 2 edición, México 1980.
2. Frank L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry, Mc. Graw-Hill, E.U.A 1968.
3. M. Alonso y E.J. Finn, vol iii, Fundamentos Cuánticos y Estadísticos. F.E.I: E.U.A 1971
4. A. Messiah, Quantum Mechanics, vol ii, John Wiley & Sons. E.U.A.
5. E. Merzbacher, Quantum Mechanics, Wiley internacional Edition. E.U.A 1970.

## Capítulo 2

1. Ira Levine, Introducción a la Mecánica Cuántica
2. Isaiah Shavitt
3. Ibid ref 2 capítulo 1
4. Ibid referencias capítulo 1.
5. C.F. Bunge, Phy, rev A19, 936, (1979)
6. R. Jáuregui y C.F. Bunge, Phyw. rev. A23. 1618 (1981)
7. M. Gálan y C.F. Bunge, Phys. Rev. A23. 1624 (1981)
8. G. Herzberg, Atomic Spectra and Atomic Structure, Dover E.U.A. 1944.

## Capítulo 3

1. C. Lanczo. Nat. BUR. Stand. 45, 255 (1958)
- J. Shavitt. Jour Of Comp. Phys. 6, 124 (1970)
2. J.H. Wilkinson. "The Eigenvalue Problem". Oxford University Press, Oxford (1965)
3. Roothaan,
4. Annik. V. Bunge, Tesis Doctoral, Universidad de Indiana, 1968.
5. Ibid. 4
6. P.O. Lowdin y H. Scull, Phys. Rev. 101, 1730 (1956)
7. H.F. Schaeffer III, J of Chem Phys. 54. 2207 (1971); P.J. Hay, J of Chem Phys. 59, 2468 (1973)

## Capítulo 4.

1. S.Hontzeas, I.Martinson, P.Erman, and R.Buchta, Phys. Scr. 6,55(1972).
2. R.Bruch, M.Rødbro, P.Bisgaard, and P.Dahl, Phys. Rev. Lett. 39,801(1977).
3. A.M.Cantú, W.H.Parkinson, G.Tondello, and G.P.Tozzi, J. Opt. Soc. Am. 67,1030(1977).
4. S.Mannervik, I.Martinson, and B.Jelenković, J. Phys. B 14,L275(1981).
5. S.M.Bentzen, T.Andersen and O.Poulsen, J. Phys. B 14,3435(1981).
6. S.M.Bentzen, T.Andersen and O.Poulsen, J. Phys. B 14,L71(1982).
7. S.M.Bentzen, T.Andersen and O.Poulsen, Phys. Rev. A26,2639(1982).
8. S.Lunell and N.H.F.Beebe, Phys. Scr. 15,268(1977).
9. M.A.Ali, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 20,565(1978).
10. S.Larsson, R.Crossley and T.Ahlenius, J. Physique Coll. Suppl. 40,C1,6(1979).
11. M.Galán and C.F.Bunge, Phys. Rev. A23,1624(1981).
12. R.L.Brooks, J.E.Hardis, H.G.Berry, L.J.Curtis, K.T.Cheng, and W.Ray, Phys. Rev. Lett. 45,1318(1980).
13. C.Laughlin, J. Phys. B 15,L67(1982).
14. Ch. Froese-Fischer, Phys. Rev. A26,2627(1982).
15. C.Laughlin, Phys. Lett. 91A,405(1982).
16. S.Goldsmith, J. Phys. B 7,2315(1974).
17. A.K.Bhatia, Phys. Rev. A18,2524(1978).
18. R.Jáuregui and C.F.Bunge, Phys. Rev. A23,1618(1981).
19. A.Bunge, J. Chem. Phys. 53,20(1970).
20. C.F.Bunge, Phys. Rev. A14,1965(1976).
21. C.F.Bunge, Phys. Rev. A22,1(1980).
22. C.F.Bunge, Theor. Chim. Acta 16,126(1970).
23. Y.Accad, C.L.Pekeris, and B.Schiff, Phys. Rev. A4,516(1971).