

ENERGIA DEL ESTADO BASE DE ATOMOS DE LA SUCESION ISOELECTRONICA DEL ORTOHELIO

por

Hector Roger Maya[#], Diógenes Campos R.*

Resumen

Maya, H.R., & D. Campos: Energía del estado base de átomos de la sucesión isoelectrónica del ortohelio. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **21**(81): 497-501, 1997. ISSN: 0370-3908.

Este artículo trata el problema de determinar la energía del estado base para átomos de la sucesión isoelectrónica del ortohelio ($2 \leq Z \leq 10$) mediante una combinación del modelo de Eckart y de la teoría de perturbaciones en la primera aproximación de Born.

Palabras claves: Helio, ortohelio, modelo de Eckart, teoría de perturbaciones.

Abstract

This paper address the problem of finding the quantum energy of the ground state of the orthohelium isoelectronic sequence ($2 \leq Z \leq 10$) by combining the Eckart model and the perturbation theory in the so-called First Born approximation.

Key words: Helium, orthohelium, Eckart's model, perturbation theory.

Campos 1995a; Eckart 1930; Froese Fischer 1977; Sanders y Scherr 1969; Tripathy y otros 1995).

1. Introducción

La determinación de la energía del estado base de átomos de dos electrones ha sido objeto de interés desde los trabajos pioneros de Hylleraas (Hylleraas 1929; Hylleraas 1930; Hylleraas 1964) hasta el presente (Arias de Saavedra y Buendía 1994; Brändas y Goscinski 1970; Callan 1973;

En virtud de las reglas de acoplamiento del momentum angular, el espín electrónico total de un átomo de helio toma el valor cero ($S = 0$, parahelio) o el valor uno ($S=1$, ortohelio). La configuración electrónica para el estado base del parahelio es $(1s)(1s)$ mientras que la del ortohelio es $(1s)(2s)$.

[#] Universidad de Córdoba, Montería, Colombia. Trabajo Final en el programa de Especialización en Ciencias Físicas de la Universidad Nacional de Colombia.

* Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. E-mail: dcamposr@ciencias.ciencias.unal.edu.co

En un trabajo anterior uno de nosotros (Campos 1995a) utilizó el modelo de Eckart (Eckart 1930) para determinar la energía del estado base de los diez primeros átomos de la sucesión isoelectrónica del parahelio. En el presente trabajo consideramos los diez primeros átomos de la sucesión isoelectrónica del ortohelio y calculamos la energía del estado base.

Primero se hace uso del modelo de Eckart para determinar las cargas nucleares óptimas $Z_a e$ y $Z_b e$ que mejor describen el átomo de dos electrones en el sentido del método variacional. Después, se mantienen fijos los valores óptimos de $Z_a e$ y $Z_b e$, y se optimizan los resultados mediante aplicación de la teoría de perturbaciones en la primera aproximación de Born (Campos 1995b), considerando sólo correcciones debidas al segundo nivel de los átomos hidrogenoides de cargas nucleares $Z_a e$ y $Z_b e$. Finalmente, los resultados así obtenidos se comparan con los de otros autores (Sanders y Scherr 1969).

2. Modelo de Eckart

El hamiltoniano no relativista de un átomo de carga nuclear Ze y dos electrones (carga $-e$), se escribe en la forma

$$\mathcal{H}^{(0)} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (1)$$

donde m es la masa reducida del electrón, y los subíndices 1 y 2 rotulan los electrones. Siguiendo a Eckart (Eckart 1930), escribimos

$$\mathcal{H}^{(0)} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}, \quad (2)$$

donde introdujimos los operadores

$$\hat{H}^{(0)} := \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Z_a e^2}{r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Z_b e^2}{r_2} \right), \quad (3)$$

$$\hat{V} := \frac{(Z_a - Z)e^2}{r_1} + \frac{(Z_b - Z)e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (4)$$

El operador $\hat{H}^{(0)}$ se interpreta como un sistema no perturbado formado por dos átomos hidrogenoides no interactuantes, con carga nuclear $Z_a e$ y $Z_b e$, respectivamente, mientras que \hat{V} describe la perturbación que afecta a $\hat{H}^{(0)}$. La elección de los parámetros $Z_a e$ y $Z_b e$ se fija con base en el método variacional.

Para determinar el estado base del ortohelio tenemos en cuenta que la función de onda electrónica total se forma

como el producto de una parte espacial $\psi^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ por una función $Q_{SM}(\mu_1, \mu_2)$ que describe el estado de espín del electrón (Campos 1997). Como el estado base del ortohelio está asociado con la configuración $(1s)(2s)$ la parte espacial de la función de onda es antisimétrica con relación a la permutación de las coordenadas espaciales de los electrones, y se construye por medio de la relación

$$\psi^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sqrt{\frac{1}{2}} N^- \left[\varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) - \varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2) \right]. \quad (5)$$

N^- es una constante de normalización, y $\varphi_a(\vec{r})$ y $\varphi_b(\vec{r})$ son funciones que representan, de manera respectiva, el orbital $1s$ de un átomo hidrogenoide con carga nuclear $Z_a e$ y el orbital $2s$ de un átomo hidrogenoide de carga nuclear $Z_b e$:

$$\varphi_a(\vec{r} | Z_a) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z_a}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Z_a}{a_0} r\right), \quad (6)$$

$$\varphi_b(\vec{r} | Z_b) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z_b}{2a_0} \right)^{3/2} \left[1 - \frac{Z_b}{2a_0} r \right] \exp\left(-\frac{Z_b}{2a_0} r\right). \quad (7)$$

Los orbitales $\varphi_a(\vec{r})$ y $\varphi_b(\vec{r})$ están normalizados a uno pero no son ortogonales debido a que están asociados con cargas nucleares diferentes. Por lo tanto, la constante de normalización N^- se determina por la relación

$$N^- = \frac{1}{1 - |S^-|^2}, \quad (8)$$

donde S^- designa la integral de superposición entre los orbitales,

$$S^- = \int \varphi_a^*(\vec{r} | Z_a) \varphi_b(\vec{r} | Z_b) d^3\vec{r}. \quad (9)$$

Al seguir un procedimiento análogo al descrito para el caso del parahelio (Campos 1995a), se determina el valor esperado de la energía con relación a la función de onda espacial $\psi^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Este procedimiento da lugar a una expresión para la energía del estado base, $E(Z_a, Z_b)$, la cual depende de los parámetros Z_a y Z_b . Como estos parámetros son arbitrarios, la elección física de ellos se hace con base en el principio variacional (Campos 1997) exigiendo el cumplimiento de las relaciones

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

La tabla-1 muestra los resultados de los parámetros variacionales y de la energía del estado base para los nueve primeros átomos de la sucesión isoelectrónica del ortohelio, los cuales se distinguen por el valor del número atómico Z .

Z	Z_a	Z_b	$E(Z_a, Z_b)$
2	1.993	1.551	-2.16663988
3	2.999	2.570	-5.10257824
4	4.002	3.577	-9.28915699
5	5.003	4.582	-14.7259511
6	6.004	5.584	-21.4128445
7	7.005	6.586	-29.3497917
8	8.006	7.589	-38.5367716
9	9.006	8.588	-48.9737727
10	10.006	9.589	-60.6607885

Tabla 1. Energía variacional para los nueve primeros átomos de la sucesión isoelectrónica del ortohelio en el modelo de Eckart. La energía se especifica en unidades atómicas. Para el caso de $Z = 2$, el valor experimental de la energía es de -2.17519 unidades atómicas (Grau 1988).

En todos los casos $Z_a > Z_b$, lo cual indica que el electrón en el orbital $1s$ apantalla la carga nuclear y por lo tanto el electrón $2s$ "ve" una carga nuclear menor. Este afirmación se base en el hecho de que la densidad radial asociada con el orbital $1s$,

$$F(n_a, r) := r^2 \left| \varphi_a(\bar{r} | Z_a) \right|^2, \quad (11)$$

está más cercana al núcleo atómico que la densidad radial asociada con el orbital $2s$,

$$F(n_b, r) := r^2 \left| \varphi_b(\bar{r} | Z_b) \right|^2, \quad (12)$$

lo cual se ilustra en la figura-1 para el caso de dos átomos diferentes ($Z = 2$ y $Z = 3$).

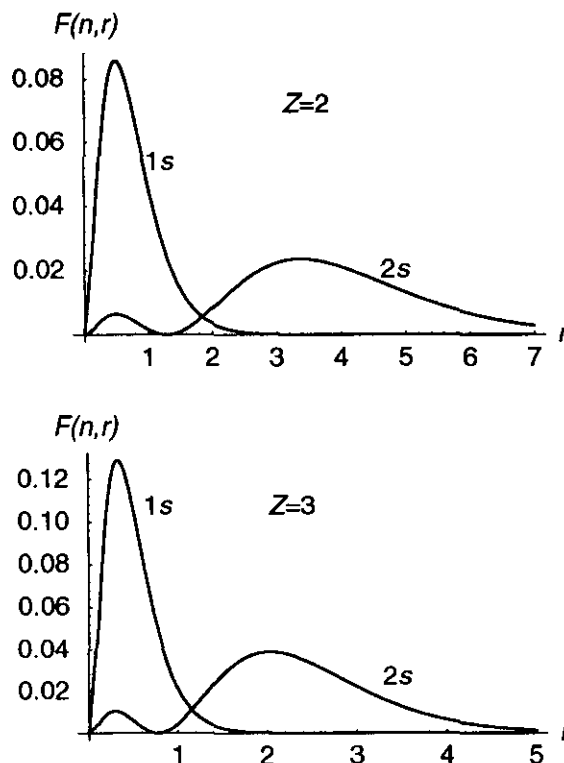


Figura 1. Comportamiento de las funciones $F(n_a, r)$ y $F(n_b, r)$ asociadas respectivamente con el átomo hidrogenoide ($Z_a e, -e$) en el orbital $1s$ y con el átomo hidrogenoide ($Z_b e, -e$) en el orbital $2s$, para dos átomos de la sucesión isoelectrónica del ortohelio ($Z = 2$ y $Z = 3$).

3. Optimización de la energía con el método de Born

Para cada átomo de la sucesión isoelectrónica del ortohelio suponemos, en lo que sigue, que los parámetros Z_a y Z_b tienen los valores numéricos especificados en la tabla-1.

Con el fin de optimizar los valores de energía que figuran en esa tabla aplicaremos la teoría de perturbaciones en la modalidad bautizada como primera aproximación de Born (Campos 1997, pg. 52).

Usamos la partición del hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$ especificada por la ecuación (2). Los estados propio del hamiltoniano no perturbado $\hat{H}^{(0)}$ se construyen a partir de los orbitales hidrogenoides por medio de la generalización de la expresión (5), en la forma

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sqrt{\frac{1}{2} N_{\vec{k}}} \times$$

$$\left[\varphi_{a_k}(\vec{r}_1) \varphi_{b_k}(\vec{r}_2) - \varphi_{b_k}(\vec{r}_1) \varphi_{a_k}(\vec{r}_2) \right]. \quad (13)$$

El subíndice k es un entero que rotula los estados propios ($k = 0, 1, 2, 3, \dots$) del hamiltoniano $\hat{H}^{(0)}$, el cual representa un sistema formado por los átomos hidrogenoides ($Z_a e, -e$) y ($Z_b e, -e$). Tal como se muestra en la tabla-2, los números cuánticos que identifican los orbitales espaciales de los átomos ($Z_a e, -e$) y ($Z_b e, -e$) se designan como

$$a_k = (n_{a_k}, \ell_{a_k}, m_{a_k}), \quad b_k = (n_{b_k}, \ell_{b_k}, m_{b_k}). \quad (14)$$

Dentro de la primera aproximación de Born (Campos 1997, pg.52), al tener en cuenta la identidad $V_{k1} = V_{1k}$, se obtiene que el estado base del ortohelio está dado por la relación

$${}^1B E_1 = E_1^{(0)} + V_{11} + \sum_{k \neq 0, 1} \frac{|V_{1k}|^2}{E_1^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (14)$$

k	Orbital átomo ($Z_a e, -e$)	Orbital átomo ($Z_b e, -e$)	Ecuación (13)
	$n_{a_k}, \ell_{a_k}, m_{a_k}$	$n_{b_k}, \ell_{b_k}, m_{b_k}$	
0	1 0 0	1 0 0	
1	1 0 0	2 0 0	
2	1 0 0	2 1 1	
3	1 0 0	2 1 0	
4	1 0 0	2 1 -1	
5	2 0 0	2 0 0	
6	2 0 0	2 1 1	
7	2 0 0	2 1 0	
8	2 0 0	2 1 -1	
9	2 1 1	2 1 1	
10	2 1 1	2 1 0	
11	2 1 1	2 1 -1	
12	2 1 0	2 1 0	
13	2 1 0	2 1 -1	
14	2 1 -1	2 1 -1	
...

Tabla 2. Las funciones propias del hamiltoniano no perturbado, $\hat{H}^{(0)}$, se construyen con ayuda de la ecuación (13) y se enumeran con el rótulo k .

en la cual el estado $k = 0$ de la tabla-2 no contribuye debido a que la configuración (1s)(2s) es la que determina el estado base del ortohelio. $E_1^{(0)} = E(Z_a, Z_b)$ y $E_k^{(0)}$ designan la energía del estado base y de los estados excitados del hamiltoniano $\hat{H}^{(0)}$, según la codificación de la tabla-2. En (14) intervienen los elementos matriciales de la perturbación \hat{V} , dada por la ecuación (4),

$$V_{1k} = \langle \psi_1 | \hat{V} | \psi_k \rangle. \quad (15)$$

La suma de la ecuación (14) corre sobre todos los estados del espectro discreto y del espectro continuo del hamiltoniano $\hat{H}^{(0)}$. Por razones prácticas aproximaremos los cálculos incluyendo sólo contribuciones debidas a los estados $k = 2, 3, \dots, 14$, los cuales están asociados con el estado base y con el primer nivel excitado de los átomos hidrogenoides. Por razones de simetría las únicas contribuciones diferentes de cero en (14) provienen de los estados $k = 5, 11$ y 12 , tal como se indica en la tabla-3 para el caso del átomo de ortohelio ($Z = 2$).

k	V_{1k}	$E_k^{(0)}$	$\frac{ V_{1k} ^2}{E_1^{(0)} - E_k^{(0)}}$
5	-0.0737081	-0.613664	-4.13464×10^{-3}
11	0.00471998	-0.772998	-1.92941×10^{-5}
12	-0.0171664	-0.473444	-2.02643×10^{-4}
Corrección total			-0.00435658

Tabla 3. Correcciones a la energía del modelo de Eckart para el átomo de ortohelio ($Z = 2$), calculadas con base en la primera aproximación de Born de la teoría de perturbaciones y considerando sólo los estados $k = 2, 3, \dots, 14$ enumerados en la tabla-2.

En la tabla-4 se muestran las correcciones ΔE_1 al modelo de Eckart (tabla-1) debidas a la teoría de perturbaciones, al igual que la energía total ${}^1B E_1$ calculada con base en la primera aproximación de Born. Para fines de comparación se incluyen también en la tabla-3 los valores E_{SC} obtenidos por Sanders y Scherr (Sanders y Scherr 1969) en cálculos de alta precisión con la teoría de perturbaciones, empleando correcciones hasta orden 17.

Z	$\frac{1B}{\Delta E_1}$	$\frac{1B}{E_1}$	E_{SC}
2	-0.00435655	-2.1710	-2.17522936
3	-0.00411178	-5.10669	-5.11072736
4	-0.00407248	-9.29323	-9.29716658
5	-0.00406564	-14.730	-14.7738973
6	-0.00406670	-21.4169	-21.4207558
7	-0.00406988	-29.3539	-29.3576817
8	-0.00407348	-38.5408	-38.5446473
9	-0.00407696	-48.9778	-48.9816383
10	-0.00408016	-60.664	-60.6686465

Tabla 4. Las columnas $\frac{1B}{\Delta E_1}$ y $\frac{1B}{E_1}$ designan la corrección al modelo de Eckart (tabla-1) debida a la teoría de perturbaciones y la energía total calculada en la primera aproximación de Born, respectivamente. La columna E_{SC} son datos teóricos de Sanders y Scherr (Sanders y Scherr 1969). Los valores están en unidades atómicas.

4. Conclusión

La concordancia de valores hasta la segunda cifra decimal, entre las dos últimas columnas de la tabla-4, indica que el modelo empleado en el presente trabajo conduce a muy buenos resultados. Tiene además la ventaja de ser conceptualmente sencillo y de requerir un esfuerzo numérico inferior al que requieren los cálculos de Sanders y Scherr (Sanders y Scherr 1969). El valor teórico obtenido concuerda también de manera razonable con el valor experimental, el cual para el caso de $Z = 2$, es de -2.17519 unidades atómicas (Grau 1988).

5. Bibliografía

Arias de Saavedra, F. & E. Buendía. 1994. Perturbative-variational approximation of the ground state of two-electron atoms. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**: 1277.

Brändas, E. & O. Goscinski. 1970. Variational-Perturbations and Padé Approximants to the Energy. *Phys. Rev. A* **1**(3): 552-560.

Callan, E.J. 1973. On the Energies of Two-Electron Atoms and Ions. *Int. J. Q. Chem. Symp.* **7**: 111-115.

Campos, D. 1995a. Átomos de dos electrones en el estado base: Comparación de algunas predicciones teóricas. *Momento* **11**: 17-26.

Campos, D. 1995b. On the Time-Independent Perturbation Theory. *Z. Naturforschung* **50a**(8): 727-736.

Campos, D. 1997. Fundamentos de física atómica y molecular. Bogotá: Editorial Universidad Nacional.

Eckart, C. 1930. The Theory and Calculation of Screening Constants. *Phys. Rev.* **36**: 878.

Froese Fischer, C. 1977. The Hartree-Fock Method for Atoms. New York: Wiley.

Grau, D. 1988. Übungsaufgaben zur Quantentheorie. München: Carl Hanser Verlag.

Hylleraas, E.A. 1929. Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium. *Z. Phys.* **54**: 347.

Hylleraas, E.A. 1930. Ueber den Grundterm der Zweielektronenprobleme von H^- , He, Li^+ , Be^{++} , usw. *Z. Phys.* **65**: 209.

Hylleraas, E.A. 1964. The Schrödinger Two-Electron Atomic Problem en Löwdin P.-O. (ed.) *Advances in Quantum Chemistry*. **1**. Academic Press. New York. 1-33.

Sanders, F.C. & C.W. Scherr. 1969. Perturbation Study of some Excited States of Two-Electron Atoms. *Phys. Rev.* **181**(1): 84-97.

Tripathy, D.N., B. Padhy, & D.K. Rai. 1995. Two-parameter wavefunction for the ground state of the helium isoelectronic sequence. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **28**: L41-L46.