

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA



TESIS DOCTORAL

**ANÁLISIS Y DETERMINACIÓN DE UNA FAMILIA DE
POTENCIALES ANALÍTICOS PARA EL CÁLCULO DE
ÁTOMOS IONIZADOS EN PLASMAS DENSOS Y
CALIENTES**

PABLO MARTEL ESCOBAR

Las Palmas de Gran Canaria, Octubre de 1993

Título de la tesis:

***ANÁLISIS Y DETERMINACIÓN DE UNA FAMILIA DE
POTENCIALES ANALÍTICOS PARA EL CÁLCULO DE
ÁTOMOS IONIZADOS EN PLASMAS DENSOS Y
CALIENTES***

Thesis title:

***ANALYSIS AND DETERMINATION OF A FAMILY OF
ANALYTICAL POTENTIALS FOR THE CALCULATION
OF IONIZED ATOMS IN DENSE AND WARM PLASMAS***

Resumen

El objetivo fundamental de la tesis, consiste en el estudio y propuesta de un potencial analítico para el cálculo de niveles y probabilidades de transición de átomos ionizados como los que aparecen en plasmas densos y calientes. En realidad, en esta tesis estudiamos una familia de cuatro potenciales analíticos. Uno triparamétrico y tres más que derivan de él fijando a priori uno o dos de los parámetros a ajustar. Para realizar dicho estudio, desarrollamos unos procedimientos de cálculo de energías de enlace, autovalores, autofunciones y fuerzas de oscilador, en un formalismo relativista, que se pueden utilizar para cualquier potencial central analítico.

Una de las conclusiones principales de esta tesis, vendría a decirnos que no es necesario utilizar el potencial triparamétrico, pues según sea el número de electrones, podremos utilizar un potencial con menos parámetros obteniendo resultados similares. Esto nos lleva a proponer un potencial óptimo, con a lo sumo dos parámetros. Estos parámetros han sido ajustados como función de z para los iones comprendidos entre los de la serie isoelectrónica del he y la del fe, permitiendo así un uso sistemático del potencial óptimo propuesto.

Por último, en el capítulo v se desarrolla una metodología para obtener expresiones analíticas de magnitudes físicas que se puedan expresar a través de un funcional de la densidad de carga electrónica. Con ella obtenemos expresiones de la susceptibilidad diamagnética, de la polarizabilidad atómica y de la energía de enlace en función de los parámetros de los potenciales estudiados.

14-1993/94
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
UNIDAD DE TERCER CICLO Y POSTGRADO

Reunido el día de la fecha, el Tribunal nombrado por el Excmo. Sr. Rector Magfco. de esta Universidad, el aspirante expuso esta TESIS DOCTORAL.

Terminada la lectura y contestadas por el Doctorando las objeciones formuladas por los señores jueces del Tribunal, éste calificó dicho trabajo con la nota de APTO "CUM-LAUDE"
Las Palmas de G. C., a 30 de Noviembre de 1993.
El Presidente: Dr. D. Francisco Rubio Royo,

El Secretario: Dr. D. José ~~Santiago~~ Matos López,

El Vocal: Dr. D. Guillermo Velarde Pinacho,

El Vocal: Dr. ~~D.~~ Arturo Hardisson de la Rosa,

El Vocal: Dr. D. José ~~Bretón~~ Peña,



El Doctorando: Dr. ~~Pablo~~ Martel Escobar.

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DOCTORADO EN FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE FÍSICA FUNDAMENTAL

***ANÁLISIS Y DETERMINACIÓN DE UNA
FAMILIA DE POTENCIALES ANALÍTICOS PARA
EL CÁLCULO DE ÁTOMOS IONIZADOS EN
PLASMAS DENSOS Y CALIENTES.***

Tesis doctoral presentada por Pablo Martel Escobar y dirigida por el Dr. D. Lorenzo Doreste Suárez y por el Dr. D. Emilio Mínguez Torres.

Los directores,

El doctorando,

Fdo.: Dr. Doreste Suárez y Dr. Mínguez Torres

Fdo.: Pablo Martel Escobar

Las Palmas de Gran Canaria a 21 de octubre de 1993

A mis padres

AGRADECIMIENTOS :

Este trabajo se ha desarrollado bajo la dirección de los doctores D.Lorenzo Doreste Suárez y D. Emilio Mínguez Torres, a quienes deseo expresar mi más profunda gratitud por su apoyo científico, su amistad, y por los medios puestos a mi alcance.

Asimismo, agradezco a mis compañeros del grupo de investigación de Física Atómica y Molecular de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria la ayuda prestada. Debo destacar a Juan Miguel Gil de la Fe y a Francisco Hernández Ruano. (A este último compañero debo la idea que se recoge en el Apéndice B de esta Tesis Doctoral).

Igualmente, quedo en deuda con mis compañeros del Departamento de Física de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria porque con ellos he sabido aprovechar los buenos momentos y hacer más soportables los difíciles. Gracias a los profesores Antonio González Guerra y a Miguel Angel Arnedo Ayensa, pude asistir al Instituto de Fusión Nuclear de la Universidad Politécnica de Madrid para disfrutar de una beca concedida por el Gobierno Autónomo Canario que fue fundamental en la elaboración de este trabajo.

También, deseo agradecer al profesor D. Guillermo Velarde, director del Instituto de Fusión Nuclear de la Universidad Politécnica de Madrid, las facilidades que me han sido dadas en dicho centro.

Por último, quisiera expresar mi agradecimiento a todos aquellos profesores de La Universidad de Las Palmas de Gran Canaria que han conseguido que en ella se pueda optar al grado de Doctor en Física, y en especial, a nuestro Rector, Dr. Rubio Royo, cuyo empeño -según me consta- ha sido decisivo en este logro.

INDICE :

I. Introducción General	1
II. El Atomo Multieletrónico. Potenciales Analíticos	6
1.- El átomo multieletrónico. Aproximación de campo central.....	6
2.- Método de Thomas-Fermi.....	11
3.- El modelo autoconsistente de Hartree-Fock.....	14
4.- Potenciales analíticos o paramétricos.....	18
5.- El modelo de partícula independiente de Green, Sellin y Zachor.....	21
5.1.- Otros ajustes fenomenológicos del modelo de IPM-GSZ.....	22
5.1.1.- Ajuste al modelo de Hartree-Fock-Slater.....	23
5.1.2.- Ajuste utilizando autovalores HFS.....	23
5.1.4.- Ajuste a las energías experimentales.....	24
5.2.- El modelo IPM-GSZ relativista.....	24
5.3.- El modelo IPM-GSZ <i>ab initio</i>	25
5.3.1.- Formulación del problema variacional.....	25
5.3.2.- Proceso de cálculo y resultados.....	27
5.4.- Aplicaciones del modelo IPM-GSZ.....	27
6.- Diversos potenciales propuestos por Yunta, Rodríguez Mayquez y Sánchez del Río.....	28

6.1.- Potencial analítico uniparamétrico derivado de uno biparamétrico.....	28
6.1.1.- Método de ajuste y resultados.....	29
6.2.- Potencial analítico uniparamétrico derivado de uno con tres parámetros.....	31
6.3.- El potencial analítico triparamétrico de Sánchez del Río.....	33
7.- El método del potencial paramétrico de M. Klapisch.....	35
7.1.- Teoría del método del potencial paramétrico.....	35
7.1.1.- Criterio de calidad para las funciones de onda.....	36
7.1.2.- Criterio de calidad para los potenciales...	36
7.1.3.- Potencial analítico y aplicaciones.....	40
8.- Método del potencial paramétrico de Rogers.....	42
8.1.- Potencial paramétrico.....	42
8.2.- Determinación de los parámetros de apantallamiento.....	44
8.2.1.- Configuración padre de estado fundamental.....	44
8.2.2.- Configuraciones padre de estados excitados.....	47
8.2.3.- Aplicaciones.....	51
9.- Método de Glossman y Castro.....	52
10.- Una función de apantallamiento analítica de DHFS.....	57
III. Estudio de una Familia de Potenciales Analíticos	60
1.- Introducción.....	60
2.- Comportamientos extremos del potencial. Análisis de sus parámetros.....	61
3.- Obtención de los parámetros del potencial.....	68
4.- Cálculo de las energías atómicas.....	72

4.1.- Obtención de la ecuación radial de Dirac.....	77
4.2.- Resolución numérica de la ecuación radial.....	80
5.- Transiciones espontáneas.....	84
IV. Resultados. Propuesta de un Potencial Analítico Óptimo	94
1.- Introducción.....	94
2.- Parámetros óptimos.....	95
3.- Comparación con otros potenciales.....	108
4.- Autovalores, energías atómicas, autofunciones y densidades.....	116
5.- Propuesta de un potencial analítico para iones con $N \leq 26$	132
6.- Fuerzas de oscilador y energías de transición.....	139
V. Obtención de Expresiones Analíticas de Magnitudes Mediante el Uso de Potenciales Paramétricos	143
1.- Introducción.....	143
2.- Densidad analítica.....	144
3.- Momentos de distribución de carga.....	150
3.1.- Susceptibilidades diamagnéticas y polarizabilidades eléctricas para iones.....	156
4.- Expresiones analíticas para la energía.....	161
4.1.- Expresiones de energías analíticas uniparamétricas.....	165
4.2.- Expresiones de energías analíticas biparamétricas.....	171
VI. Conclusiones y Líneas Futuras	181
1.- Conclusiones.....	181
2.- Futuras investigaciones.....	187

Apéndice A: Demostración en Torno a la Ecuación Radial	189
Apéndice B: Corrección Relativista del Teorema del Virial	192
Bibliografía	195

CAPÍTULO I : INTRODUCCIÓN GENERAL.

El estudio de la materia en condiciones extremas de densidad y temperatura comienza hacia 1930, realizándose esfuerzos para comprender la generación y el transporte de energía de fusión en el interior de las atmósferas estelares. Como consecuencia de estos descubrimientos realizados en el campo de la Astrofísica, se obtiene la ley de ionización de Saha, la ecuación de estado para un gas generado por Fermi-Dirac, y las primeras teorías sobre el transporte de la energía por radiación en la materia a alta temperatura, así como un primer conocimiento sobre las reacciones termonucleares.

Desde el descubrimiento del láser, en los años 60 por Basov, se pensó en reproducir condiciones astrofísicas en el laboratorio. Mediante descargas de gases, a través de interacción de láser con la materia, o mediante la aceleración de iones y su interacción con la materia, ha sido posible alcanzar temperaturas de varios KeV y densidades cercanas a 600 veces la densidad del deuterio-tritio líquido. En los laboratorios de Lawrence Livermore, Los Alamos, y en la Universidad de Rochester en Estados Unidos, así como en la Universidad de Osaka en Japón, y en los laboratorios europeos se ha avanzado notablemente en las dos últimas décadas, en la obtención de experimentos donde se han alcanzado las condiciones anteriores.

El proceso por el cual se alcanzan esas condiciones se obtiene al irradiar con láseres o haces de iones, cápsulas de deuterio-tritio con capas de materiales de número atómico Z variable (desde plásticos hasta oro). La energía depositada por el láser se transforma en energía térmica de los electrones y radiación, alcanzando temperaturas de varios KeV

después de una alta compresión. El deuterio-tritio emite radiación que pasa o es absorbida por los materiales que lo envuelven hasta que se alcanzan condiciones termonucleares.

En estas condiciones de alta temperatura y elevada densidad, la estructura de los niveles energéticos de los átomos del plasma sufre cambios muy importantes. En el medio existirán iones, electrones y el campo de radiación producido térmicamente. Así se producirán colisiones entre los electrones libres y los electrones ligados, así como la interacción entre de la radiación con los electrones ligados. Por estos mecanismos tendrán lugar excitaciones, ionizaciones, así como decaimiento radiativo, y desexcitaciones, además de procesos de recombinaciones.

Cuando el medio se encuentra en equilibrio termodinámico se ha podido determinar mediante la ecuación de Saha la abundancia de iones en estado fundamental, mientras que mediante la distribución de Boltzmann es posible conocer la abundancia de estados excitados. Para un ion dado esto ocurre a densidades elevadas, cuando el medio está fuertemente ionizado, y cuando predominan los procesos colisionales y, radiativos, el medio se encuentra en situación de no equilibrio, lo cual obliga a evaluar dichas abundancias iónicas mediante ecuaciones de balance.

Así pues, un primer paso para conocer las propiedades ópticas del medio será conocer como es la distribución de iones del mismo. Se ha llegado a estimar que el número distinto de configuraciones de un plasma de Z alto puede ser del orden de 10^5 , lo cual es muy complejo de determinar.

El conocimiento de estas propiedades tiene dos motivos fundamentales: uno determinar las secciones eficaces de la interacción de la radiación con el plasma y el otro es obtener el espectro de emisión o absorción con el cual diagnosticar la densidad y temperatura del plasma.

En ambos casos es necesario tratar un elevado número de configuraciones, lo cual implica determinar para cada una, las energías de nivel, funciones de onda, las transiciones y sus intensidades, además de los mecanismos de anchura de las líneas, para el cálculo de opacidades, y el transporte de líneas en el caso de la espectroscopía de rayos X.

Hasta hace pocos años, se conocían los métodos de obtención de opacidades, a través de trabajos en Astrofísica, pero poco se conocía de las opacidades de materiales de alto Z. Los experimentos no eran publicados, y los modelos no estaban disponibles, y por tanto tampoco los resultados. En los últimos cuatro años se dispone de más información, y de resultados experimentales, algunos de los cuales se han usado en la validación de esta Tesis Doctoral.

También se ha avanzado mucho en las técnicas de espectroscopía de rayos X, y mediante la mejora de las técnicas experimentales y el desarrollo de teorías atómicas, se han podido diagnosticar condiciones del plasma.

La mayoría de los datos atómicos se basan en el modelo autoconsistente de Dirac-Hartree-Fock (DHF), que requiere cálculos complicados, por tener un término de intercambio no local, y por necesitar un proceso iterativo. Si se usa este modelo para tratar el elevado número de configuraciones necesarias para definir el plasma, el cálculo se encarece en tiempo y en recursos de computador, sobre todo cuanto mayor es Z.

Es por tanto necesario plantear o buscar otras vías capaces de resolver el átomo, con menor coste y con resultados fiables.

Uno de estos modelos podría ser eliminar el carácter no local del método DHF, al aproximar el término no local a uno que sí lo fuera y que incluyera término de intercambio, dando lugar así al método de Dirac-Hartree-Fock-Slater (DHFS) o a derivados de él.

Ahora bien, en casos como el que venimos exponiendo, en el que el volumen de datos atómicos que es preciso conocer es grande, la solución del modelo DHFS no aporta ganancia computacional, ya que al persistir la autoconsistencia sería preciso iterar, haciendo costoso el cálculo.

Otra línea de interés consiste en el desarrollo de modelos que emplean potenciales analíticos o paramétricos, lo cual permite conocer con mayor rapidez las propiedades de átomos o iones y sus estados excitados.

La Tesis Doctoral se encuadra en el tratamiento de átomos en plasmas densos y calientes, en los cuales los átomos se encuentran en diversos estados de ionización, y en multitud de estados excitados. Para su evaluación se empleará la vía de potenciales analíticos, lo cual como se demostrará, permite analizar muchos estados iónicos, con poco coste.

Como objetivo fundamental de la Tesis Doctoral se propondrá una familia de potenciales analíticos una vez que se analicen los existentes en la literatura.

La validación de los potenciales propuestos se realizará sobre magnitudes tales como energías de nivel, o intensidades de oscilador. Estas magnitudes se comparan con otros modelos o con resultados experimentales. Estos potenciales permitirán obtener mejores datos de opacidades, así como de espectros, aunque estos no serán objeto de la Tesis Doctoral.

En el capítulo II de la Tesis Doctoral planteamos el problema del átomo multielectrónico, de su resolución, de los potenciales analíticos más relevantes así como de su aplicación. Alguno de estos potenciales será el punto de partida para la propuesta de la familia de cuatro potenciales que aportamos en la Tesis Doctoral. El capítulo III lo dedicamos a estudiar esta familia de potenciales analíticos, obteniendo las condiciones que han de cumplir los parámetros de cada potencial para que éste tenga un comportamiento asintótico adecuado e indicando el método seguido en el ajuste.

Una vez hecho esto, explicamos las técnicas y algoritmos que hemos desarrollado en la Tesis Doctoral para el cálculo de ciertas magnitudes que nos van a servir para la validación de los potenciales analíticos estudiados. Los resultados consecuencia de la metodología explicada en este capítulo son expuestos y comentados en el capítulo IV, donde se termina proponiendo un potencial analítico para iones con un número de electrones no superior a veintiséis. Hemos tomado como límite este elemento por la mayor variedad de resultados experimentales, ya que para átomos más pesados no tenemos conocimiento de su publicación. Además la metodología a seguir con iones de más de 26 electrones sería la misma que la que hemos desarrollado en esta Tesis Doctoral.

Una aplicación interesante de los potenciales paramétricos es que permiten el cálculo analítico de diferentes magnitudes que dependen del potencial. Pues bien, el capítulo V lo dedicamos a dar una muestra de estas técnicas obteniendo expresiones analíticas de magnitudes como la energía de enlace del ion o los momentos de distribución de carga electrónica. Finalmente el capítulo VI lo dedicamos a enumerar las conclusiones, así como a exponer las líneas de investigación abiertas por esta Tesis.

CAPÍTULO II : EL ATOMO MULTIELECTRÓNICO. POTENCIALES ANALÍTICOS.

1.- El átomo multielectrónico. Aproximación de campo central :

El estudio teórico de átomos con varios electrones es un problema sumamente complejo. Recordemos que el problema de varios cuerpos es ya, en los ámbitos de la mecánica clásica, un asunto de extraordinaria dificultad. En un átomo, además de un problema de muchos cuerpos, contamos con que la repulsión entre los electrones no es nada despreciable, y su estudio ha de hacerse en el formalismo de la mecánica cuántica. Esto da idea de la gran complejidad del problema.

Una primera dificultad es la ausencia de una ecuación relativista exacta que permita el análisis de varios electrones en interacción, pues la ecuación de Dirac resuelve el caso de un único electrón. La ecuación de Breit (Bethe y Salpeter, 1977) constituye un intento de solventar este problema. En esta ecuación aparecen términos asociados a las interacciones spin-spin, spin de un electrón con la órbita de otro, etc. Por todo lo cual resulta demasiado laboriosa y se ha utilizado preferentemente para resolver el átomo de helio con el propósito de validar las teorías cuánticas en un sistema más complejo que el átomo hidrogenoide.

Debido a la complejidad de este modelo se buscan métodos que, aunque menos precisos, puedan aplicarse a cualquier átomo o ion. Prescindamos de una serie de efectos relativistas que pueden ser tratados en un posterior estudio como perturbaciones al sistema atómico (cualquier

tipo de interacción magnética del spin del electrón con su movimiento orbital, pequeños efectos como interacciones spin-spin, correcciones debidas a las dimensiones del núcleo o a sus momentos dipolar magnético o cuadrupolar eléctrico) y consideremos un átomo formado por un núcleo puntual de carga Ze y rodeado de N electrones. Su hamiltoniano vendrá dado por (Galindo y Pascual, 1978)

$$\mathcal{H} = - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_0^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{s_{i0}} + \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^N \frac{e^2}{s_{ij}} \quad (\text{II.1})$$

donde m y M son las masas del electrón y del núcleo respectivamente, $s_{ij} = |\vec{s}_i - \vec{s}_j|$, siendo $\vec{s}_0, \vec{s}_1, \dots, \vec{s}_N$ las coordenadas de posición del núcleo y de los N electrones. Los subíndices en los operadores laplaciana indican con respecto a qué tres variables espaciales \vec{s}_i se ha de derivar. Usando las coordenadas centro de masas y relativas definidas como

$$\vec{R} = \frac{M \vec{s}_0 + \sum_{i=1}^N m \vec{s}_i}{M + Nm}, \quad \vec{r} = \vec{s}_i - \vec{s}_0 \quad (\text{II.2})$$

el hamiltoniano se transforma en

$$\mathcal{H} = - \frac{\hbar^2}{2(M + Nm)} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{M} \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^N \nabla_i \cdot \nabla_j \quad (\text{II.3})$$

donde, ahora los operadores nabla son con respecto a las nuevas coordenadas, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ y $\mu = mM/(m+M)$ es la masa reducida del

electrón con respecto al núcleo, que en lo sucesivo supondremos aproximadamente igual a m . Además, se puede demostrar que el último sumando de (II.3), llamado término de polarización de masa o de Hughes-Eckart, tiene un efecto despreciable en las situaciones de interés físico (Condon y Shortley, 1957).

El hamiltoniano (II.3) se puede separar en suma de dos: uno, constituido por el primer sumando, que sólo depende de la coordenada del centro de masas, \mathcal{H}_{cm} , y otro formado por el resto de los sumandos que depende solamente de las coordenadas relativas, \mathcal{H}_r . Esto permite suponer las autofunciones de (II.3) como producto de las correspondientes autofunciones de \mathcal{H}_{cm} y \mathcal{H}_r y los autovalores de (II.3) como suma de los autovalores de los hamiltonianos centro de masas y relativo. El problema de búsqueda de los autovalores y autofunciones de \mathcal{H}_{cm} está totalmente resuelto, ya que corresponde al movimiento de una partícula libre de masa $M+Nm$. Por tanto, el problema del átomo multieletrónico consiste en la resolución de la ecuación de Schrödinger estacionaria asociada al hamiltoniano relativo. Esta en unidades atómicas ($\hbar = m = e = 1$) será

$$\left[\sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{1 < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\} \right] \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (II.4)$$

donde ψ es la parte radial (la parte de spin se puede extraer ya que el hamiltoniano relativo es independiente de dicha magnitud) de la función de onda del sistema electrónico, y E es la energía a ella asociada. Debido a la presencia del término $1/r_{ij}$, la ecuación (II.4) no es separable y por tanto, no se puede resolver analíticamente. Esta dificultad hace necesario recurrir a métodos aproximados.

La aproximación de campo central se basa en considerar que sobre el electrón i -ésimo actúa un potencial efectivo $V_i(r_i)$ que representa la atracción nuclear, y un efecto promediado de las repulsiones entre este electrón y los $N-1$ restantes. Además este, potencial se supone central, o sea, que sólo depende de la distancia, r_i , a la que se encuentre el electrón del centro del campo (del núcleo). Estas consideraciones llevan a reescribir el hamiltoniano electrónico (relativo) como

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(r_i) \right\} + W \quad (\text{II.5})$$

con

$$W = \sum_{i=1}^N \left\{ -V_i(r_i) - \frac{Z}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\} \quad (\text{II.6})$$

El problema consiste en buscar un potencial central de manera que W sea lo suficientemente pequeño y pueda ser tratado por teoría de perturbaciones.

El efecto principal que, sobre un electrón del átomo, causan los $N-1$ electrones restantes es apantallar la atracción central coulombiana que sufre este electrón debido a la presencia nuclear. Resulta por ello lógico suponer que gran parte del término de repulsión tendrá que tener simetría esférica. Así se puede suponer que el potencial efectivo viene dado por (Bransden y Joachain, 1983)

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + S(r) \quad (\text{II.7})$$

Aunque la determinación de la forma de $S(r)$ es bastante laboriosa, el comportamiento de este potencial efectivo es fácil de predecir a grandes y pequeñas distancias del núcleo. Si consideramos un electrón a una distancia del núcleo, r_1 , muy grande comparada con las distancias, r_j , a las que se encuentran del núcleo los $N-1$ electrones restantes, podremos suponer que $r_{1j} \cong r_1$ y, por tanto, el potencial que sufre este electrón vendrá dado aproximadamente por

$$V_1(r_1) \cong -\frac{Z}{r_1} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_1} = -\frac{Z - N + 1}{r_1} \quad (\text{II.8})$$

lo que corresponde al potencial coulombiano nuclear apantallado por los $N-1$ electrones restantes. Si ahora nos fijamos en un electrón que se encuentra en la vecindad nuclear, podremos suponer que $r_{1j} \cong r_j$ y, así el potencial sentido por el electrón cercano al núcleo es

$$V_1(r_1) \cong -\frac{Z}{r_1} + \overline{\sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_j}} = -\frac{Z}{r_1} + \text{cte.} \quad (\text{II.9})$$

donde se ha realizado un promedio sobre la suma de las inversas de las distancias de los $N-1$ electrones restantes al núcleo.

La determinación del potencial central efectivo a distancias intermedias es un problema bastante más difícil y es atacado fundamentalmente por dos métodos bien distintos: el método estadístico de Thomas-Fermi (TF) (Thomas, 1926; Fermi, 1927) y el método autoconsistente de Hartree-Fock (HF) que es debido a una mejora que hace Fock (1930) al método ideado por Hartree en 1928.

2.- Método de Thomas-Fermi :

Las hipótesis sobre las que se basa este método son: suponer al átomo constituido por un gran número de electrones (es un modelo estadístico), suponer que el potencial central sobre un electrón particular es el mismo para todos los electrones y que varía muy lentamente (a lo largo de una longitud de onda asociada al electrón), de manera que en una región finita del espacio pueda considerarse constante. Podremos así admitir que localmente el sistema de electrones admite un tratamiento de gas perfecto (gas de Fermi), con lo que la densidad de carga electrónica en unidades atómicas será

$$\rho(r) = - \frac{(2 E_F)^{3/2}}{3 \pi^2} \quad (\text{II.10})$$

siendo E_F la energía de Fermi, es decir la energía cinética máxima de los electrones. Además, si suponemos que los electrones interactúan lo suficiente entre sí para que se establezca el equilibrio termodinámico en las distintas regiones del átomo, se tendrá una energía máxima independiente de la posición. Haciendo coincidir el origen de energías con el valor constante de esta energía máxima se tiene que

$$V_1(r_1) \equiv V_{TF}(r) = - E_F \quad (\text{II.11})$$

Combinando las ecuaciones (II.10) y (II.11) con la ecuación de Poisson para la distribución de carga electrónica se llega a la ecuación de TF, que nos proporciona el potencial central

$$\nabla^2[-V_{TF}] = \frac{4}{3 \pi} \left(- 2 V_{TF} \right)^{3/2} \quad (\text{II.12})$$

Normalmente la ecuación anterior se plantea en términos de la función de apantallamiento para los átomos neutros, $\Phi(r)$, definida por

$$V_{TF}(r) = - \frac{Z \Phi(r)}{r} \quad (II.13)$$

La ecuación (II.12) se transforma en

$$x^{1/2} \Phi''(x) = \Phi(x)^{3/2} \quad (II.14)$$

donde además se ha hecho el siguiente cambio de variable

$$x = 2 \left(\frac{4}{3\pi} \right)^{2/3} Z^{1/3} r = r / b \quad (II.15)$$

Así expresada, la ecuación de TF es única para todos los átomos. Fue integrada numéricamente en 1931 por Bush y Caldwell para las siguientes condiciones de contorno

$$\Phi(0) = 1 \quad \text{y} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \Phi(x) = 0 \quad (II.16)$$

Este método no solo es aplicable a átomos. También lo es a iones positivos. La expresión del potencial de TF que contempla este caso es (Cowan, 1981)

$$V_{TF}(r) = - \frac{Z \Phi(r)}{r} + \frac{1}{r_0} (Z - N) \quad (II.17)$$

siendo r_0 el radio de una esfera en la que se suponen confinados los N electrones y $\Phi(r)$ es la solución de la ecuación (II.15) que satisface las

siguientes condiciones de contorno

$$\Phi(0) = 1 \quad , \quad \Phi(x_0) = 0 \quad \text{y} \quad x_0 \Phi'(x_0) = -(Z - N)/Z \quad (\text{II.18})$$

aquí x_0 se obtiene de r_0 y (II.15).

Además, al ser un modelo estadístico funciona mal para átomos con pocos electrones. El modelo de TF tiene un mal comportamiento a grandes y pequeñas distancias del núcleo. El problema a grandes distancias fue corregido por Latter (1955) tomando el siguiente potencial central medio

$$V(r) = \min \left\{ V_{\text{TF}}(r) \quad , \quad - \frac{Z - N + 1}{r} \right\} \quad (\text{II.19})$$

Otra mejora importante al TF la introduce Dirac (1930), incluyendo la interacción de intercambio correspondiente a un gas de electrones libres en la energía potencial. Esto da lugar al método de Thomas-Fermi-Dirac (TFD), en donde el potencial medio es (Cowan, 1981)

$$V_{\text{TFD}}(r) = - \frac{Z \Phi(r)}{r} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi} \right)^2 + \frac{1}{r_0} (Z - N) \quad (\text{II.20})$$

y $\Phi(x)$ solución de

$$\Phi''(x) = x \left\{ \left(\frac{\Phi}{x} \right)^{1/2} + \beta \right\}^3 \quad (\text{II.21})$$

satisfaciendo las siguientes condiciones de contorno :

$$\Phi(0) = 1 \quad , \quad \Phi(x_0) = (\beta^2 x_0)/16 \quad , \quad x_0 \Phi'(x_0) - \Phi(x_0) = -(Z - N)/Z \quad (\text{II.22})$$

siendo

$$\beta = \left(b / (2 \pi^2 Z) \right)^{1/2} \quad (\text{II.23})$$

3.- El modelo autoconsistente de Hartree-Fock :

Esta aproximación contempla el principio de exclusión de Pauli, suponiendo la función de onda del átomo dada por el siguiente determinante de Slater

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{q_1}(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_{q_N}(\vec{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{q_1}(\vec{r}_N) & \dots & \varphi_{q_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.24})$$

donde q_1, \dots, q_N representan los conjuntos de números cuánticos que definen el orbital. Estos son : n , número cuántico principal, l , orbital, m_l tercera componente de l , y la tercera componente de spin, m_s . Por otro lado, este método está basado en el principio variacional, que establece

$$E_0 \leq \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = E(\Psi) \quad (\text{II.25})$$

siendo E_0 la energía del estado fundamental, Ψ cualquier función de onda prueba normalizada, y \mathcal{H} el hamiltoniano electrónico

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \quad (\text{II.26})$$

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{i=1}^N h_i = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \quad (\text{II.27})$$

$$\mathcal{H}_2 = \sum_{\langle j \rangle}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.28})$$

Pues bien, teniendo en cuenta la actuación de las funciones determinantaes sobre operadores a uno y dos cuerpos, se puede obtener para el valor esperado del hamiltoniano

$$\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \sum_{\mathbf{q}} I_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{p}} \left(J_{\mathbf{qp}} - K_{\mathbf{qp}} \right) \quad (\text{II.29})$$

donde los índices \mathbf{q} y \mathbf{p} recorren las diferentes configuraciones de números cuánticos presentes en el determinante de Slater y

$$I_{\mathbf{q}} = \langle \varphi_{\mathbf{q}}(\vec{r}_1) | h_1 | \varphi_{\mathbf{q}}(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II.30})$$

$$J_{\mathbf{qp}} = \langle \varphi_{\mathbf{q}}(\vec{r}_1) \varphi_{\mathbf{p}}(\vec{r}_2) | 1/r_{12} | \varphi_{\mathbf{q}}(\vec{r}_1) \varphi_{\mathbf{p}}(\vec{r}_2) \rangle \quad (\text{II.31})$$

$$K_{\mathbf{qp}} = \langle \varphi_{\mathbf{q}}(\vec{r}_1) \varphi_{\mathbf{p}}(\vec{r}_2) | 1/r_{12} | \varphi_{\mathbf{p}}(\vec{r}_1) \varphi_{\mathbf{q}}(\vec{r}_2) \rangle \quad (\text{II.32})$$

a los dos últimos se les denominan término directo y de intercambio, respectivamente.

Una vez calculado el valor esperado del hamiltoniano se aplica el teorema variacional. Es decir el funcional $E(\Psi)$ ha de ser estacionario con respecto a las variaciones de los orbitales presentes en Ψ . Y esto sujeto a que cada uno de estos orbitales ha de cumplir una condición de ortonormalidad. Así, aplicando el método de los multiplicadores de Lagrange, tendremos

$$\delta \left(E(\Psi) - \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{qp}} \langle \varphi_{\mathbf{q}} | \varphi_{\mathbf{p}} \rangle \right) = 0 \quad (\text{II.33})$$

Como la matriz formada por los multiplicadores de Lagrange, ϵ_{qp} , es real y hermítica será diagonalizable. Entonces convendrá hacer la transformación que nos lleva del conjunto de orbitales (base) $\{\varphi_q\}$ a una base de orbitales $\{\psi_q\}$ en la que la matriz de los multiplicadores pasa a ser una matriz diagonal formada por los elementos E_q . Con este cambio la ecuación (II.33) se transforma en

$$\delta \left(E(\Psi) - \sum_q E_q \langle \varphi_q | \varphi_p \rangle \right) = 0 \quad (\text{II.34})$$

donde ahora la función Ψ se construye con el nuevo conjunto de orbitales.

Considerando variaciones del tipo $\psi_q \rightarrow \psi_q + \delta\psi_q$, y por tanto, $\psi_q^* \rightarrow \psi_q^* + \delta\psi_q^*$ y manteniendo fijos los restantes orbitales, se llega al siguiente sistema de N ecuaciones integrodiferenciales acopladas conocido como las ecuaciones de HF (Galindo y Pascual, 1978)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + V_q^d(\vec{r}_1) \right\} \psi_q(\vec{r}_1) + \int d\vec{r}_2 V_q^x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_q(\vec{r}_2) = E_q \psi_q(\vec{r}_1) \quad (\text{II.35})$$

donde el potencial medio que actúa sobre el electrón i-ésimo consta de dos términos : un potencial local, el potencial directo

$$V_q^d(\vec{r}_1) = -\frac{Z}{r_1} + \sum_q \int d\vec{r}_2 \frac{|\psi_q(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} \quad (\text{II.36})$$

y el de intercambio que es no local

$$V_q^x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\sum_p \psi_p^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_p(\vec{r}_1) \delta_{m_{Sp}, m_{Sq}} \quad (\text{II.37})$$

El método seguido en la resolución de las ecuaciones de HF es un proceso iterativo que se inicializa con un conjunto de orbitales prueba que sirve para generar los potenciales (II.36) y (II.37). A continuación se resuelve el sistema (II.35) y con el conjunto de orbitales que se obtiene de esta resolución se inicia el proceso. Este procedimiento se repite hasta que una generación de orbitales y la siguiente se parezcan tanto como se desee.

Tanto para resolver las ecuaciones de HF como a la hora de evaluar correcciones relativistas, la no localidad del potencial de intercambio se convierte en un gran inconveniente. Por esta razón se suelen buscar aproximaciones locales del mencionado potencial. Slater propuso utilizar el potencial de intercambio correspondiente a un gas de electrones libres. Esta aproximación da lugar al método de Hartree-Fock-Slater (HFS).

Ya indicábamos al principio de este capítulo la no existencia de una ecuación relativista para el átomo multielectrónico. Ahora bien, una manera de introducir efectos relativistas en las ecuaciones de HF es sustituir el hamiltoniano a un cuerpo monoparticular h_1 de (II.27) por el de Dirac, es decir

$$h_D = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + c^2 \beta - \frac{Z}{r} I \quad (\text{II.38})$$

donde $\vec{\alpha}$ y β son las matrices de Dirac, c la velocidad de la luz, \vec{p} el operador momento lineal e I la matriz identidad. Además en este método hay que sustituir los orbitales, que son funciones escalares, por los *spinors*, que son vectores columna de cuatro elementos. Este procedimiento da lugar a los métodos de Dirac-Hartree-Fock (DHF) o Dirac-Hartree-Fock-Slater (DHFS), según se trabaje con el potencial de intercambio de (II.37) o con la aproximación local anteriormente comentada.

4.- Potenciales analíticos o paramétricos :

Como hemos visto en el capítulo anterior, el método de HF requiere cálculos muy complicados debido a que contiene un término no local (el término de intercambio). Además, debido a la autoconsistencia, exige un proceso iterativo. Esto hace que en ocasiones sea interesante plantear otras vías de resolución del átomo.

Cuando se trata de evaluar términos relativistas, como la interacción spin-órbita, se suele acudir a métodos que consisten en utilizar una aproximación local del término no local que incluya efectos de intercambio y correlación. Habitualmente estos métodos son mejoras del de HFS. Ahora bien, si el número de datos atómicos necesario es elevado el proceso iterativo debido a la autoconsistencia implica un coste elevado en tiempo de cálculo.

Así, en plasmas densos y calientes, como los que aparecen en los experimentos de interacción con láseres o haces de partículas, nos encontramos con átomos ligeros o pesados que están en distintos estados de ionización y en estados excitados. El cálculo de las propiedades ópticas del plasma requiere un conocimiento de todos estos estados, lo cual si se emplea un modelo de tipo DHF o DHFS requeriría un tiempo de cálculo enorme. Por esto, la búsqueda de expresiones analíticas para el potencial es una alternativa interesante a estos métodos autoconsistentes, ya que el prescindir de la autoconsistencia dota a los cálculos de gran rapidez. Además, las aproximaciones analíticas citadas conducen a unas expresiones de diferentes magnitudes físicas que son muy concisas y facilitan la comprensión de los procesos físicos descritos por dichas magnitudes.

Lo que resta de capítulo lo dedicamos a hacer una revisión de los potenciales analíticos más relevantes que aparecen en la

bibliografía, explicando: su método de obtención, el contexto en que han sido calculados (relativista o no relativista, para átomos neutros y/o ionizados) y un breve resumen de las aplicaciones.

Los primeros potenciales analíticos se basan en el concepto de función de apantallamiento introducido en el modelo estadístico de TF. O mejor dicho, en un ajuste de la función de apantallamiento numérica obtenida por Bush y Caldwell (1931). Entre estos potenciales paramétricos podemos destacar los que se obtienen de (II.13) y de las siguientes expresiones de la función de apantallamiento :

En 1932 Sommerfeld propone la siguiente expresión para la función de apantallamiento

$$\phi_s(x) = \left(1 + \left(\frac{x}{a_1} \right)^{a_2} \right)^{-a_3} \quad (\text{II.39})$$

donde $a_1 = 12^{2/3}$, $a_2 = 0.772$ y $a_3 = 3.885$.

En 1952 el ajuste propuesto por Gaspar es

$$\phi_G(x) = \frac{\exp[-a_1 x]}{1 + a_2 x} \quad (\text{II.40})$$

siendo $a_1 = 0.1837$ y $a_2 = 1.050$.

En 1955 Teitz propone un ajuste uniparamétrico dado por

$$\phi_T(x) = \frac{1}{(1 + a_1 x)^2} \quad (\text{II.41})$$

con $a_1 = 0.53626$.

Latter en 1955 propone una expresión con siete parámetros

$$\phi_L = \left(\sum_{i=0}^6 a_i x^{i/2} \right)^{-1} \quad (\text{II.42})$$

siendo $a_0 = 1$, $a_1 = 0.02747$, $a_2 = 1.243$, $a_3 = -0.1486$, $a_4 = 0.2302$,
 $a_5 = 0.007298$ y $a_6 = 0.006944$.

En 1958 Green propone

$$\phi_{Gr}(x) = a_1 \exp\left[-\frac{x}{a_2}\right] + (1 - a_1) \exp\left[-\frac{a_3 x}{a_2}\right] \quad (\text{II.43})$$

obteniendo los parámetros, $a_1 = 0.349$, $a_2 = 3.560$ y $a_3 = 5.220$.

En 1969 Green, Sellin y Zachor notan, al representar en un esquema semilogarítmico la solución numérica de (II.14), que ésta sugiere la forma de una función de distribución generalizada y, consecuentemente con esto, proponen la siguiente expresión

$$\phi_{gdf}(x) = \left(a_2 \left(\exp\left[-\frac{x}{a_1}\right] - 1 \right) + 1 \right)^{-1} \quad (\text{II.44})$$

siendo $a_1 = 4.478$ y $a_2 = a_1 + 1$.

Todas estas expresiones, como ya hemos dicho, han sido ajustadas a la función de apantallamiento solución numérica de (II.14). Ahora bien, el concepto de función de apantallamiento ha servido para proponer muchas formas de potenciales analíticos, aunque luego se utilizan otros métodos muy diversos de obtención de los parámetros. Veremos, a continuación, algunos potenciales analíticos.

5.- El modelo de partícula independiente de Green, Sellin y Zachor:

En la aproximación de partícula independiente (IPM) propuesta por Green, Sellin y Zachor (1969) la ecuación radial que se obtiene a partir de suponer orbitales dados por el producto de una parte radial, $P_{nl}(r)$, un armónico esférico y una función de spin en la correspondiente ecuación de Schrödinger, será

$$\left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} - U(r) + E_{nl} \right) P_{nl}(r) = 0 \quad (\text{II.45})$$

donde $U(r)$ es el potencial analítico que se obtiene de usar la función de apantallamiento (II.44) en la expresión (II.13) y E_{nl} es el autovalor asociado al orbital de números cuánticos n y l .

Se observa que (II.44) a grandes distancias ($x > 8$) cae más rápido que la solución de (II.14). Esto viene bien, ya que los potenciales de TF o de TFD, han de ser corregidos a grandes distancias para que caigan más rápido (Latter, 1955). Al utilizar (II.44) no necesitaremos hacer estas correcciones, que nos introducirían una discontinuidad en la primera derivada del potencial, el potencial será

$$U(r) = - \frac{1}{r} \left((Z - 1) \Omega(r) + 1 \right) \quad (\text{II.46})$$

$$\Omega(x, Z) = \frac{Z \phi_{gdf}(x) - 1}{Z - 1} \quad (\text{II.47})$$

Al hacer un primer ajuste de Ω se observa que los parámetros varían con $Z^{1/3}$, en vez de permanecer constante. Esto motiva un cambio en la variable independiente; o seas, que se usará r en lugar de x .

Entonces, la función de apantallamiento propuesta es

$$\Omega(r) = \left(H (e^{r/d} - 1) + 1 \right)^{-1} \quad (\text{II.48})$$

Los parámetros de forma, H, y de escala, d, son ajustados a la solución numérica de la ecuación (II.14) dando el siguiente resultado : H = 0.72 Z^{1/3} y d=0.57. Con estos parámetros se obtienen autovalores cercanos a los obtenidos por Latter (1955). Además, se observan mejoras al hacer variaciones locales de los parámetros H y d.

5.1.- Otros ajustes fenomenológicos del modelo de IPM-GSZ :

5.1.1.- Ajuste al modelo de Hartree-Fock-Slater :

A partir del potencial obtenido con los cálculos HFS y de la expresión (II.46), se calcula la función de apantallamiento que proporciona dicho modelo, Ω_{HFS} . A continuación se hace un ajuste de mínimos cuadrados entre Ω_{HFS} y la Ω_{GSZ} de la expresión (II.48), para cada valor de Z, obteniéndose que d fluctúa alrededor de un valor promedio de 0.8 y que H crece con el número de electrones del core, $\mu=Z-1$, y muestra fluctuaciones en correlación con las del parámetro de escala, d.

Empíricamente se encuentra que,

$$K = \frac{H}{d} = \alpha \mu^{\nu} \quad (\text{II.49})$$

con $\nu = 0.4$ y $\alpha = 1.05$. Con esta expresión se convierte (II.48) en una función de apantallamiento uniparamétrica, y se repite el ajuste en el

parámetro d , obteniendo que tanto la uniparamétrica como la biparamétrica ajustan bien a Ω_{HFS} a pequeñas distancias, mientras que es la biparamétrica la que mejor lo hace a grandes distancias.

5.1.2.- Ajuste utilizando autovalores HFS :

Un ajuste más directo es el que se hace utilizando un conjunto de niveles de energía procedentes de cálculos HFS (Herman y Skillman, 1963), $E_j(\text{HFS})$, e imponiendo que la siguiente expresión sea mínima

$$\chi^2 = \sum_j \frac{\left(E_j(\text{HFS}) - E_j \right)}{\left(E_j(\text{HFS}) \right)^p} \quad (\text{II.50})$$

donde E_j , que dependerá de los parámetros, es el autovalor calculado con el IPM-GSZ y p es el entero que determina el peso dado a cada punto. Los mejores resultados se obtienen para $p=1$. Usando los parámetros d y α (de (II.49)) se obtienen valores parecidos a los obtenidos en el método anterior.

5.1.3.- Ajuste utilizando autovalores HF :

Se sigue un procedimiento análogo a lo anterior, pero utilizando las energías HF, $E_j(\text{HF})$ (Mann, 1968), para obtener los parámetros d y α . En este caso, puesto que los cálculos HF incluyen término de intercambio, el potencial así ajustado incluirá efectos de intercambio. Se obtienen resultados más aproximados a los HF que los obtenidos con el método HFS.

5.1.4.- Ajuste a las energías experimentales :

Se utilizan energías de ionización experimentales (Siegbahn et al., 1967), previamente modificadas para eliminar los efectos de spin-órbita y para números atómicos superiores a 50 también para eliminar los efectos relativistas, para determinar unos parámetros d y α similares a los de los otros casos.

5.2.- El modelo IPM GSZ relativista :

Es debido a Dareweych, Green y Sellin (1969) y se basan en de la ecuación

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left\{ -\frac{1}{4\phi} \frac{d^2 V}{dr^2} - \frac{3}{10\phi} \left(\frac{dV}{dr} \right)^2 + \frac{K}{2\phi r} \frac{dV}{dr} + \frac{\alpha^2}{2} (\epsilon - V) \phi - \frac{K(K+1)}{r^2} \right\} u = 0 \quad (\text{II.51})$$

siendo,

$$\phi = \frac{1}{2} \left(\epsilon - V + \frac{4}{\alpha^2} \right) , \quad \epsilon = E - mc^2 , \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} ,$$

$K = (1 - j)(2j + 1)$ y $F_{nlj}(r) = \phi^{1/2} u(r)$ que es la componente mayor de la parte radial de la función de onda.

La ecuación (II.51) se obtiene de las ecuaciones radiales de Dirac acopladas cuando se desprecia la componente menor.

Pues bien, utilizando autovalores HF relativistas y también energías experimentales, son determinados los parámetros del potencial, obteniéndose valores para d y H que dependen de los datos utilizados en el ajuste.

5.3.- El modelo IPM-GSZ ab initio :

Se trata de un método *ab initio* de determinación del potencial IPM-GSZ, que puede sustituir con ventaja a los ajustes fenomenológicos anteriormente descritos, ya que elimina la sensibilidad característica de estos ajustes con el tipo de datos o con los pesos utilizados en la minimización. Este método se debe a Bass, Green y Wodd (1973).

5.3.1.- Formulación del problema variacional :

Se suponen unos orbitales de la forma siguiente,

$$\Psi_{nlmi}(r,s) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta,\varphi) \chi_i(s) \quad (\text{II.52})$$

o sea, orbitales hidrogenoides.

Además estos orbitales han de verificar la ecuación de Schrödinger con un potencial GSZ, que contempla el caso de átomos ionizados dado por

$$U(r) = - \frac{1}{r} \left[(N - 1) \Omega(r) + Z - N + 1 \right] \quad (\text{II.53})$$

donde Z es la carga nuclear, N el número de electrones y $\Omega(r)$ viene dada por (II.48).

Si se promedia sobre todos los determinantes de Slater posibles para una configuración dada, el valor esperado del hamiltoniano nos dará el funcional energía total (Slater, 1960), esto es

$$\langle H \rangle = \sum_{nl} \omega_{nl} \left(I_{nl} + \frac{1}{2} \sum_{n'l'} (\omega_{nl} - \delta_{nl,n'l'}) M_{nl,n'l'} \right) \quad (\text{II.54})$$

donde

$$I_{nl} = \int_0^{\infty} P_{nl}(r) \left(-\frac{1}{2} \frac{d}{dr^2} - \frac{Z}{r} + \frac{1(1+1)}{2r^2} \right) P_{nl}(r) dr \quad (\text{II.55})$$

$$M_{nl,nl} = F_{nl,nl}^0 - \frac{1}{4\ell+1} \sum_{k=0}^{\infty} c^k(1\ 0; 1\ 0) F_{nl,nl}^k \quad (\text{II.56})$$

$$M_{nl,nl} = F_{nl,nl}^k - \frac{[(2l+1)(2l'+1)]^{1/2}}{2} \sum_{k=0}^{\infty} c^k(1\ 0; l'\ 0) G_{nl,n'l'} \quad (\text{II.57})$$

$$F_{nl,n'l'}^k = 2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} P_{nl}(r_1) P_{n'l'}(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} P_{nl}(r_1) P_{n'l'}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (\text{II.58})$$

$$G_{nl,n'l'}^k = 2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} P_{nl}(r_1) P_{n'l'}(r_2) \frac{r_2^k}{r_1^{k+1}} P_{nl}(r_2) P_{n'l'}(r_1) dr_1 dr_2 \quad (\text{II.59})$$

donde los coeficientes $c^k(1\ m; l'\ m')$ están tabulados en el apéndice 20 de (Slater, 1960).

Además se supone que cada una de los P_{nl} es solución de la correspondiente ecuación radial con el potencial GSZ, o sea

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d}{dr^2} + \frac{1(1+1)}{2r^2} - \frac{1}{r} \left[(N-1) \Omega(r) + Z - N + 1 \right] \right\} P_{nl} = E_{nl} P_{nl} \quad (\text{II.60})$$

Entonces, como los P_{nl} dependerán de los parámetros del potencial analítico, el principio variacional de minimización del funcional energía total se convierte en un problema de minimización con respecto a dichos parámetros. O sea, los parámetros que determinarán el potencial GSZ serán los que hagan mínimo $\langle H \rangle$.

5.3.2.- Proceso de cálculo y resultados :

Se minimizará con respecto a los parámetros d y K (H/d) ya que, según (II.49), este último casi no varía con Z . Para la minimización de (II.54) en el espacio d - K se usan tres métodos diferentes, a saber :

(I) El *Brute Force* (Roothaan y Bagus, 1963)

(II) El *Grid Search* (Arudt y Mac Gregor, 1966)

(III) Un ajuste cuadrático, que se emplea cuando la localización del mínimo es aproximadamente conocida. Se hace un ajuste cuadrático de $\langle H \rangle$ utilizando puntos de la vecindad del mínimo aproximado y luego se calcula el mínimo del ajuste.

Se obtienen unos d y K que guardan buena correlación con Z y μ , respectivamente, al comparar con la que guardan los calculados por métodos fenomenológicos. Además, se obtienen las siguientes aproximaciones para el parámetro K : $K = 1.17 Z^{0.37}$ si $Z \geq 10$ y $K = 0.88 \langle r^{-1} \rangle$. Las energías calculadas para $1 < Z < 37$ y $Z = 50, 70, 90$ tienen unos errores con respecto a los valores HF del orden del 0.01%.

5.4.- Aplicaciones del modelo IPM GSZ :

Este método ha sido y sigue siendo ampliamente utilizado. Así el potencial IPM-GSZ *ab initio* fue utilizado por Szydlik y Green (1974) para el cálculo de energías, autovalores y autofunciones de iones con Z

hasta 18, dando resultados satisfactorios. Además, como las funciones de onda que proporciona el IPM-GSZ no son muy sensibles a las diferentes determinaciones de los parámetros y aproximan bien a las HF o a las HFS, este potencial, común a todos los electrones del átomo, proporciona una base ortogonal y completa de autofunciones que es de gran ayuda en los estudios de teoría de perturbaciones. Estas funciones de onda monoparticulares han sido usadas satisfactoriamente para calcular secciones eficaces de *scattering* elástico de electrones (Purcell *et al.*, 1970; Ganas, *et al.*, 1970a; Barg *et al.*, 1971), secciones eficaces de excitación e ionización electrónica (Ganas *et al.*, 1970b; Sawada *et al.*, 1971; Kazaks *et al.*, 1972; Wallance *et al.*, 1973) y fuerzas de oscilador ópticas (Ganas y Green, 1973). También son utilizadas en cálculos de procesos de ionización de capa interna (Yin *et al.*, 1973; Chem y Crasemann, 1973) dando buenos resultados al comparar con los cálculos que se obtienen al utilizar el modelo HFS. Hahn y Watson (1973) usan estas funciones de onda para el cálculo de probabilidades de transición de estados ligados y del continuo en átomos e iones altamente cargados.

6.- Diversos Potenciales propuestos por Yunta, Rodríguez Mayquez y Sánchez del Río :

6.1.- Potencial analítico uniparamétrico derivado de uno biparamétrico:

Yunta *et al.* (1973) presentan un método *ab initio* de determinación de un potencial uniparamétrico. El parámetro se determina mediante un proceso iterativo de resolución de la ecuación de Schrödinger que finaliza al alcanzar la autoconsistencia.

En un átomo neutro, de carga nuclear Z , un electrón, a grandes distancias del núcleo, está sometido a un potencial " $-1/r$ ", debido al apantallamiento de los $Z-1$ electrones restantes. En la proximidad nuclear el potencial a que está sometido el electrón es " $-Z/r+(Z-1)c$ ", que corresponde al nuclear y al de los demás electrones (c es la inversa de la media armónica de los radios de las capas en donde se encuentran los otros electrones). Empalmado estas dos situaciones, de una manera suave, por una función exponencial, se tiene la siguiente expresión analítica para el potencial

$$U(r) = \left(-\frac{Z}{r} + (Z-1)c \right) \exp[-ar] - \frac{1}{r} \left(1 - \exp[-ar] \right) \quad (\text{II.61})$$

expresión que cumple los comportamientos extremos indicados en (II.8) y (II.9). Simplificándola

$$U(r) = -\frac{1}{r} \left[(Z-1)(1-cr) \exp[-ar] + 1 \right] \quad (\text{II.62})$$

Se puede demostrar que la variación del potencial es despreciable si se varían a y c simultáneamente, de manera que $c+a$ permanezca constante. Por tanto, a partir de aquí se trabajará con $c=0$ lo que transforma (II.62) en la siguiente expresión uniparamétrica

$$U(r) = -\frac{1}{r} \left[(Z-1) \exp[-ar] + 1 \right] \quad (\text{II.63})$$

6.1.1.- Método de ajuste y resultados :

Se resuelve la ecuación radial de Schrödinger a partir de un valor arbitrario del parámetro \underline{a} , obteniendo E_{n1} y $P_{n1}(r)$. El potencial,

promediado esféricamente, que producen los $Z-1$ electrones y el núcleo sobre el electrón i -ésimo es

$$U_i(r_i) = -\frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{P_j^2(r_j)}{r_{>}} dr_j \quad (\text{II.64})$$

donde $r_{>} = \max(r_i, r_j)$.

Podemos hacer un promedio de esto para todos los electrones con un peso $(Z-1)/Z$, lo que equivale a suponer que todos los electrones contribuyen al potencial en un punto con una carga $(Z-1)/Z$ en vez de con carga unidad ($e = 1$), con lo que tendremos

$$U_c(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{Z-1}{Z} \left\{ \frac{1}{r} \sum_{n1} \int_0^r P_{n1}^2(r) dr + \sum_{n1} \int_r^\infty \frac{P_{n1}^2(r)}{r} dr \right\} \quad (\text{II.65})$$

donde la suma se extiende a todos los orbitales compatibles con el principio de Pauli.

A continuación se obtiene el parámetro \underline{a} de (II.63). Este será el que haga mínima a la siguiente expresión

$$\sigma = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{V(r_i) - V_c(r_i)}{V(r_i)} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{II.66})$$

donde $\{ r_i \text{ con } 1 \leq i \leq n \}$ es la malla radial.

Con este parámetro se genera un nuevo potencial analítico y se repite toda la operación. Este proceso iterativo finaliza cuando se encuentra una diferencia entre dos valores consecutivos del parámetro \underline{a}

inferior a 0.001.

Se realizan cálculos de estados fundamentales y algunos excitados con átomos de Z inferior a 42, pues se considera que a partir de aquí no se pueden ignorar los efectos relativistas. Para $Z < 12$ el error al comparar con los datos experimentales es inferior al 20% e inferiores al 40% para el resto, excepto para el 3d, que da errores más elevados.

Se hace el siguiente ajuste que da errores inferiores al 50% en los valores de las energías.

$$a = 1.64 + .037 Z \quad (\text{II.67})$$

Incluso para estimaciones más groseras se puede tomar el valor de 2.5 para \underline{a} en átomos con $Z \leq 41$.

Cuando se estudian configuraciones excitadas se observan variaciones considerables del parámetro \underline{a} con respecto al del estado fundamental correspondiente. Variaciones que consisten en una disminución y que van siendo cada vez menos acentuadas conforme crece Z .

6.2.- Potencial analítico uniparamétrico derivado de un potencial con tres parámetros:

Yunta *et al.* (1973; 1974) parten de un potencial analítico triparamétrico de la siguiente forma

$$U(r) = - \frac{1}{r} \left[(N - 1) (1 - cr) \exp[-ar^b] + Z - N + 1 \right] \quad (\text{II.68})$$

Empíricamente observan que \underline{a} es mayor que la unidad, \underline{b} del orden de la unidad, y \underline{c} menor que ésta. Las mismas razones empíricas llevan a los autores a fijar los parámetros \underline{b} y \underline{c} en 0 y 3/4, respectivamente, con lo que el potencial usado es

$$U(r) = - \frac{1}{r} \left((N - 1) \exp[-ar^{3/4}] + Z - N + 1 \right) \quad (\text{II.69})$$

El parámetro \underline{a} se ajusta de la misma forma que se hacía en 6.1.1, o sea, minimizando el índice de autoconsistencia (II.66), siendo, ahora, $U(r)$ el dado por (II.69) y $U_c(r)$ el de (II.65) pero con un peso para promediar el potencial de $(N-1)/N$, pues no se está restringiendo solo al caso de átomos neutros.

Se hace un ajuste del parámetro \underline{a} para los átomos neutros en estado fundamental desde el He al U, obteniéndose un índice de autoconsistencia, σ , aproximadamente de 0.04 ± 0.02 para $Z < 54$ y de 0.10 ± 0.04 para el resto de los átomos. Este último aumento se achaca a la necesidad de elegir otro valor del parámetro \underline{b} para la zona alta de la tabla.

Se hace el siguiente ajuste

$$a = 1.536 + 0.0255 Z - 0.000139 Z^2 \quad (\text{II.70})$$

que debe usarse con precaución para Z pequeños, donde da errores del 10% sobre el valor de \underline{a} .

Cuando se hace el cálculo de energías y se compara con las experimentales se observa que este modelo subestima las energías de ligadura de capa interna (entre el 10% y el 20%) y sobrestima las de capa

externa (alrededor del 10%, aunque ocasionalmente se llega a un 30%). Ahora bien, como las energías de ligadura de capa interna son más grandes que las de externa, se puede decir que este modelo subestima la energía total. Al comparar estos resultados con los que proporcionaba el modelo GSZ se observan mejoras en los resultados de capa externa, cosa que no sucede con las energías de capa interna.

Unos pocos cálculos hechos con estados excitados muestran que el parámetro a cambia de manera apreciable para pequeños Z y que casi no cambia para Z grande.

6.3.- El potencial analítico triparamétrico de Sánchez del Río:

En 1975 Sánchez del Río *et al.* proponen un nuevo esquema local autoconsistente para átomos. En éste los spinorbitales φ_i , han de satisfacer el siguiente sistema de ecuaciones, expresado en unidades atómicas :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z + 1/2}{r_1} \right\} \varphi_i(\vec{r}_1) + \frac{N - 1/2}{N} \sum_j U_j(r_1) \varphi_i(\vec{r}_1) = E_i \varphi_i(\vec{r}_1) \quad (\text{II.71})$$

con

$$U_j(r_1) = \int \frac{\varphi_j(\vec{r}_2) \varphi_j(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 \quad (\text{II.72})$$

donde la suma se extiende a todos los orbitales compatibles con el principio de exclusión de Pauli.

Si se busca un modelo analítico compatible con el esquema autoconsistente anterior se tendrá que el potencial debido a la distribución de carga, $U_c(r)$, es ahora

$$U_c(r) = - \frac{Z + 1/2}{r} + \frac{N - 1/2}{N} \left\{ \frac{1}{r} \sum_{nl} \int_0^r P_{nl}^2(r) dr + \sum_{nl} \int_r^\infty \frac{P_{nl}^2(r)}{r} dr \right\} \quad (\text{II.73})$$

y el modelo analítico que proponen es (Sánchez del Río *et al.*, 1982)

$$U(r) = - \frac{1}{r} \left\{ (N - 1/2) \left[A \exp[-a_1 r] + (1-A) \exp[-a_2 r] \right] + Z - N + 1 \right\} \quad (\text{II.74})$$

se puede ver que en régimen asintótico (II.73) y (II.74) coinciden.

Los parámetros A , a_1 y a_2 son determinados (según un proceso análogo al de 6.1.1. y 6.2) para el estado fundamental de los átomos neutros de la tabla periódica y para iones con grados de ionicidad de 1,2,3,4 y 5. Las energías que se obtienen con (II.74) son, en general, más bajas que las obtenidas directamente de (II.73).

La función de apantallamiento de (II.74), es decir

$$\phi(r) = A \exp[-a_1 r] + (1 - A) \exp[-a_2 r] \quad (\text{II.75})$$

ha sido empleada con éxito (Sánchez del Río, 1983) en el cálculo de susceptibilidades diamagnéticas, probabilidades de transición con emisión de fotones, secciones eficaces de colisión electrón-átomo e incluso en sólidos. Como las energías de los orbitales internos concuerdan bien con los valores experimentales, es previsible que se puedan calcular secciones eficaces de efecto fotoeléctrico y procesos Auger.

7.- El método del potencial paramétrico de M. Klapisch:

7.1.- Teoría del método del potencial paramétrico :

Este método (Aymar *et al.*, 1970; Klapisch, 1971) se aplica a átomos aislados cuyo hamiltoniano en unidades atómicas para el i -ésimo electrón es $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$, siendo

$$H_0 = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U(r_i) \right) \quad (\text{II.76})$$

$$H_1 = \sum_i \left(-U(r_i) - \frac{Z}{r_i} \right) \quad (\text{II.77})$$

y U un potencial central. Además, el término de spin-órbita no se tendrá en cuenta para evitar problemas en los desarrollos de perturbaciones. Se supone para la función de onda y para la energía los siguientes desarrollos perturbativos

$$\Psi = \sum_{p=0}^{\infty} \psi^{(p)} \quad E = \sum_{p=0}^{\infty} E^{(p)} \quad (\text{II.78})$$

entonces, si $U(r_i)$ satisface unas ciertas condiciones generales (II.78) converge, y sus límites verifican la ecuación de autovalores, es decir, $H \Psi = E \Psi$. Y esto no depende de la forma concreta del potencial, $U(r_i)$, o sea, ésta aparenta ser arbitraria. Ahora bien, las sucesivas correcciones $E^{(p)}$ y $\psi^{(p)}$ dependen de $E^{(0)}$ y $\psi^{(0)}$, y éstas dependen de la forma del potencial. Entonces sí se pueden dar unas funciones de onda aproximadas que sean óptimas de acuerdo con algún criterio de calidad, y éstas a su

vez corresponden a algún $U(r_1)$. La aparente libre elección del potencial queda sujeta a la elección de las funciones de onda según algún criterio de calidad.

7.1.1.- Criterio de calidad para las funciones de onda :

Un criterio lo establece el principio variacional : Sea

$$\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N}) = \left\{ f : \mathbb{R}^{3N} \rightarrow \mathbb{C} / \int |f|^2 < \infty \text{ y } \exists D^2 f \right\}$$

el espacio de Hilbert en el que se encuentra la solución exacta de la ecuación de Schrödinger y sea \mathbb{G} el subespacio de las funciones prueba, φ , que no contienen a Ψ . Entonces se define el funcional

$$E(\varphi) = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}$$

que será mínimo cuando $\varphi = \Psi$.

Partiendo de este principio se puede establecer el siguiente criterio : La mejor aproximación φ_0 de Ψ verifica

$$| E(\varphi_0) - E(\Psi) | < | E(\varphi) - E(\Psi) | \quad \forall \varphi \neq \varphi_0, \varphi \in \mathbb{G} \quad (\text{II.79})$$

7.1.2.- Criterio de calidad para los potenciales :

Se trata de una extensión del criterio anterior para las funciones de onda (II.79). Supongamos que $U(r)$ es una fórmula analítica que depende de los parámetros $(\alpha_1, \dots, \alpha_N)$, esto es

$$U(r) \equiv U(r, \vec{\alpha}) \equiv U(\alpha_1, \dots, \alpha_N) \quad (\text{II.80})$$

Con cada $\vec{\alpha}$ se pueden calcular muchas funciones de onda de estados excitados y a éstas se les aplica un criterio de calidad con el fin de reducir el conjunto a uno de funciones de onda bien elegidas. A este conjunto se le llama clase prueba. Sea uno de estos conjuntos

$$E_n^{(p)}(\vec{\alpha}) = \{ \varphi_1^{(p)}(\vec{\alpha}), \dots, \varphi_n^{(p)}(\vec{\alpha}) \} \quad (\text{II.81})$$

formado por una secuencia de n funciones de onda de orden p calculadas con $U(r, \vec{\alpha})$.

Si $\rho(\varphi, \psi)$ es una distancia en $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N})$ se define una distancia en el espacio de las clases prueba como

$$D_m(E_n^{(p)}(\vec{\alpha}), E_n^{(p')}(\vec{\alpha}')) = \left[\sum_1^m \left(\rho_1(\varphi_1^{(p)}(\vec{\alpha}), \varphi_1^{(p')}(\vec{\alpha}')) \right)^m \right]^{1/m} \quad (\text{II.82})$$

Entonces se dice que $U(\vec{\alpha}_0, r)$ es óptimo para una clase prueba dada y un determinado criterio de calidad, según sea la ρ_1 elegida en $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N})$, si

$$D_m(E_n^{(p)}(\vec{\alpha}_0), E_n^{\infty}) < D_m(E_n^{(p)}(\vec{\alpha}), E_n^{\infty}) \quad \forall \vec{\alpha} \neq \vec{\alpha}_0 \quad (\text{II.83})$$

donde E_n^{∞} es la clase prueba de la solución exacta.

Veamos a continuación tres criterios de calidad para el potencial. Todos ellos consisten en la minimización de una distancia a la que llamamos $S(\vec{\alpha})$.

Sea una clase prueba $E_M(\vec{\alpha}) = \{\varphi_1(\vec{\alpha}), E_1(\vec{\alpha}), \dots, \varphi_M(\vec{\alpha}), E_M(\vec{\alpha})\}$

Criterio Espectroscópico :

$$S_{sc}(\vec{\alpha}) = \left[\frac{1}{M} \sum_{m=1}^M | (E_m(\vec{\alpha}) + C(\vec{\alpha})) - (E_m^e - C^e) |^2 \right]^{1/2} \quad (II.84)$$

donde E_m^e son los niveles de energía experimentales que están referidos a uno fijo, usualmente $E_1^e + C^e = 0$. Según se defina $C(\vec{\alpha})$ se da lugar a dos criterios diferentes, a saber

$$(I) \quad E_1(\vec{\alpha}) + C(\vec{\alpha}) = 0 \quad \forall \vec{\alpha} \quad (II.85)$$

$$(II) \quad C(\vec{\alpha}) = C^e + \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (E_m^e - E_m(\vec{\alpha})) \quad (II.86)$$

Criterio Variacional :

$$S_{vc}(\vec{\alpha}) = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M E_m(\vec{\alpha}) \quad (II.87)$$

Criterio Perturbacional : Es poco frecuente y en realidad se trata de dos criterios.

Criterio de convergencia acelerada :

$$S_{acc}(\vec{\alpha}) = \left[\frac{1}{M} \sum_{m=1}^M | E_m^{(0)}(\vec{\alpha}) - E_m^{(1)}(\vec{\alpha}) |^2 \right]^{1/2} \quad (II.88)$$

con

$$E_m^{(0)}(\vec{\alpha}) = \sum_{nl} q_{nl}^{(m)} \epsilon_{nl} \quad (\text{II.89})$$

que es la energía de orden cero, y en donde ϵ_{nl} es la energía monoeléctrica y q_{nl} el número de ocupación de la capa nl .

Criterio de Condon y Shortley :

$$S_{\text{csc}}(\vec{\alpha}) = \left[\frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \left| (E_m^{(0)}(\vec{\alpha}) + C_m^{(0)}(\vec{\alpha})) - (E_m^{(1)}(\vec{\alpha}) + C_m^{(1)}(\vec{\alpha})) \right|^2 \right]^{1/2} \quad (\text{II.90})$$

donde $C_m^{(0)}(\vec{\alpha})$ y $C_m^{(1)}(\vec{\alpha})$ son las energías de cierre de capas en orden cero y uno, respectivamente, que están tabuladas en (Condon y Shortley, 1963).

El algoritmo de cálculo para optimizar el potencial analítico consiste en lo siguiente : Se empieza por elegir una clase prueba, un criterio de calidad y la forma de $U(\vec{\alpha}, r)$ para una inicialización de los parámetros $\vec{\alpha}_0$. A continuación se resuelve la ecuación radial y se busca el vector de parámetros que minimiza la expresión de S correspondiente al criterio de calidad elegido. Con este vector de parámetros se construye un nuevo potencial, se resuelve nuevamente la ecuación radial y de la minimización de S obtendremos la siguiente generación de parámetros. Este proceso continua hasta que se llegue a una cierta precisión fijada a priori.

A continuación indicamos los potenciales utilizados en este método y sus principales usos.

7.1.3.- Potencial analítico y aplicaciones:

En 1967 Klapisch utiliza el siguiente potencial paramétrico :

$$U(\alpha_1, \dots, \alpha_n; r) = - \frac{1}{r} \left\{ (N - 1) \exp[-\alpha_1 r] + \alpha_2 r \exp[-\alpha_3 r] + \dots \right. \\ \left. + \alpha_{n-1} r^k \exp[-\alpha_n r] + Z - N + 1 \right\} \quad (\text{II.91})$$

notando que para potenciales que correspondan a densidades que no den cuenta de la estructura de capas los resultados en átomos medios y pesados no son demasiado buenos. Esto le lleva a proponer otra forma del potencial analítico que dé cuenta de dicha estructura de capas (Aymar *et al.*, 1970; Klapisch, 1971).

Una subcapa cerrada con q electrones (asumiendo simetría esférica) da una densidad de carga radial igual a

$$- q C \left(r^{l+1} \exp[-1/2 \alpha r] \right)^2 \quad (\text{II.92})$$

donde C es el factor de normalización dado por

$$C^{-1} = \frac{(2l+2)!}{\alpha^{2l+3}} \quad (\text{II.93})$$

esto viene de suponer los orbitales radiales, $R_{nl}(r)$, proporcionales al producto $(1 \exp[-\alpha r/2])$.

Entonces la energía potencial de otro electrón a una distancia r en un campo con esta densidad de carga más un núcleo puntual de carga $+Z$ es

$$U(\alpha, r) = - \frac{1}{r} \left(q f(l, \alpha, r) + Z - q \right) \quad (\text{II.94})$$

donde

$$f(l, \alpha, r) = \exp[-\alpha r] \sum_{k=0}^{2l+1} \left(1 - \frac{k}{2l+1} \right) \frac{(\alpha r)^k}{k!} \quad (\text{II.95})$$

Si el core del átomo está formado por más de una subcapa es útil definir para describir una capa completa n :

$$g(L, \alpha, r) = \frac{1}{2n^2} \sum_{l=0}^L (4l+2) f(l, \alpha_l, r) \quad (\text{II.96})$$

siendo

$$L = n - 1 \quad \alpha_l = \frac{\alpha (l_0 + 1)}{1 - 0.03 l(l+1)} \quad (\text{II.97})$$

Entonces la energía potencial de un electrón externo en un átomo es

$$U(\vec{\alpha}, r) = - \frac{1}{r} \left\{ \sum_{s=1}^{N_s} q_s g(L_s, \alpha_s, r) + \sum_{t=1}^{N_t} q_t f(l_t, \alpha_t, r) + I \right\} \quad (\text{II.98})$$

donde s recorre las N_s capas completas y t las N_t incompletas, q_s y q_t son los números de ocupación de las capas completas y no completas respectivamente, L_s es el máximo l de la capa- n completa y l_t es el l de las subcapas- nl no completas, I es $Z-N+1$. Además se cumplen las siguientes relaciones

$$\sum_s q_s + \sum_t q_t + I = Z \quad (\text{II.99})$$

$$g(L_s, \alpha_s, r) = \frac{1}{2(L_s + 1)^2} \sum_{l=0}^{L_s} (4l + 2) f(l, \alpha_1, r) \quad (\text{II.100})$$

Este potencial se utiliza para calcular las energías totales de los gases Ne I, A I, Kr I, Xe I y Rn I y de la secuencia isoelectrónica del Ne I al V XIV, obteniéndose resultados muy cercanos a los HF cuando se usa el criterio variacional. También con este modelo se calculan probabilidades de transición (Feneuille *et al.*, 1970) y es generalizado al caso relativista por Koenig en 1972.

8.- Método del potencial paramétrico de Rogers :

8.1.- Potencial paramétrico :

Este potencial fue propuesto inicialmente por Rogers en 1981 y mejorado en un trabajo posterior (Rogers *et al.*, 1988).

Es conveniente definir una configuración electrónica como la constituida por las dos componentes siguientes: La configuración padre, que es la conformada por todos los electrones de una configuración dada salvo uno al que se denomina electrón móvil (*running electron*).

Así por ejemplo, dada la configuración $(1s^2 2s^2 2p^4)$, si pretendemos estudiar cualquier estado de los correspondientes a las diferentes posiciones posibles de uno de los electrones 2p, llamaríamos a $(1s^2 2s^2 2p^3)$ configuración padre y $nl = 2p, 3s, 3p, \dots$ (incluso continuo), sería el electrón móvil.

Entonces, siguiendo con este esquema, la configuración padre define el potencial efectivo para todas las subcapas permitidas al electrón móvil, y dicho potencial tiene la forma (en u.a.)

$$U(r) = - \frac{1}{r} \left((Z - \nu) + \sum_{n=1}^{n'} N_n \exp[-\alpha_n r] \right) \quad (\text{II.101})$$

donde

$$\nu = \sum_{n=1}^{n'} N_n \quad (\text{II.102})$$

que es el número de electrones de ion padre, N_n es el número de electrones de la capa- n , n' el máximo valor de n para la configuración padre y α_n es el parámetro de apantallamiento para la capa- n .

En realidad (II.101) no es un potencial de partícula independiente, ya que, por ejemplo, si consideramos las siguientes parejas :

Configuración padre 1 ($1s^2, 2s^2, 2p^3$)

Electrón móvil $n_1 l_1 = 2p, 3s, 3p, \dots$

Configuración padre 2 ($1s^2, 2s, 2p^4$)

Electrón móvil $n_2 l_2 = 2s, 2p, 3s, 3p, \dots$

podría darse la posibilidad de que $n_1 l_1 = 2p$ y que $n_2 l_2 = 2s$, con lo que tendríamos configuraciones idénticas descritas por potenciales diferentes, ya que éstas se forman a partir de padres diferentes y (II.101) depende sólo de cual sea la configuración padre.

8.2.- Determinación de los parámetros de apantallamiento :

Los niveles de energía son obtenidos de la ecuación de Dirac promediada para el término de spin-órbita y en la que se desprecia la componente menor :

$$\frac{1}{2} \frac{d^2R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \left\{ \frac{\mu}{\hbar^2} (E - V) + \frac{1}{4(\hbar c)^2} (E - V)^2 - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right\} R + \frac{1}{2\phi} + \frac{dV}{dr} \left(\frac{dR}{dr} \right) = 0 \quad (\text{II.103})$$

y donde,
$$\phi = E + 2\mu c^2 - V \quad (\text{II.104})$$

También se ha considerado un núcleo finito que, aunque su efecto es pequeño, evita soluciones espúreas en el proceso numérico, esto es, se toma $U(r) = -Z/r (1 - \exp[-r/r_n])$ para r mucho menor que a_0 (radio de Bohr) y donde $r_n = (1.55 A^{1/3} + 1.09) 10^{-5} a_0$, con A número másico.

Entonces los α_n de (II.101) son determinados mediante un proceso iterativo de resolución de (II.103) con el potencial analítico e igualación de los autovalores a las energías de ionización monoeléctricas experimentales. Este método empírico incorpora efectos de correlación electrónica y otros que pudieran ser despreciados en métodos *ab initio*.

8.2.1.- Configuración padre de estado fundamental :

Se tratará de configuraciones padre formadas por un core cerrado y una subcapa de valencia abierta.

Los parámetros de apantallamiento se obtienen sistemáticamente variando Z para cada configuración padre de estado fundamental isoelectrónica. Comenzando con una configuración de dos electrones (o sea, la padre es $1s$) se determina el parámetro de la capa k , α_k . Es decir, a partir de (II.103) con un potencial como sigue

$$U(r) = - \frac{1}{r} \left((Z - 1) + \exp[-\alpha_{k1} r] \right) \quad (\text{II.105})$$

De manera similar se hará para la configuración padre $1s^2$ para determinar α_{k2} con un potencial dado por

$$U(r) = - \frac{1}{r} \left((Z - 2) + 2 \exp[-\alpha_{k2} r] \right) \quad (\text{II.106})$$

Para la configuración padre $1s^2 2s$ se usará un potencial en el que habrá que determinar dos parámetros, uno para la capa K , el α_{k3} , y otro para la L , α_{l1}

$$U(r) = - \frac{1}{r} \left((Z - 3) + 2 \exp[-\alpha_{k3} r] + \exp[\alpha_{l1} r] \right) \quad (\text{II.107})$$

Pues bien, aquí la forma de proceder es hacer $\alpha_{k2} = \alpha_{k3}$ (que corresponde a la configuración padre de capa completa, de gas noble) y calcular α_{l1} .

Este proceso se sistematiza. O sea, sólo calculamos el parámetro de apantallamiento correspondiente a la capa más externa y los demás parámetros de capa interna son forzados a tomar los valores correspondientes en la configuración de gas noble. Así, por ejemplo, para

una configuración padre $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$ con un potencial

$$U(r) = - \frac{1}{r} \left((Z - 15) + 2 \exp[-\alpha_1 r] + 8 \exp[\alpha_2 r] + 5 \exp[\alpha_3 r] \right) \quad (\text{II.108})$$

α_1 se iguala al α que resultó de optimizar la configuración padre $1s^2$; α_2 al de $2s^2, 2p^6$; y α_3 es el que se optimiza.

Se encuentra que el parámetro a optimizar (el de la capa más externa), en cada caso, se ajusta a la siguiente expresión

$$\alpha_n = (\xi_n + 1) \sum_{j=0}^3 \frac{a_j(\nu_n)}{\xi_n^j} \quad (\text{II.109})$$

donde

$$\nu_n = \sum_{k=1}^n N_k \quad \xi_n = Z - \nu_n \quad (\text{II.110})$$

así en este ejemplo anterior $n = 3$ $\nu_3 = 2 + 8 + 5$ y $\xi_3 = Z - 15$.

En el trabajo de Rogers *et al.* (1988) se dan los a_j para las configuraciones correspondientes a $n=1,2,3$. Con estos parámetros se calculan algunas energías de ionización monoeléctricas y se comparan satisfactoriamente con las experimentales.

A continuación se hace una corrección de los α para que distingan las subcapas n_l

$$\alpha' = \alpha \tau \quad (\text{II.111})$$

$$\tau = 1 + \theta(n_{\nu}) [l(l+1) - l_{\nu}(l_{\nu}+1)] \quad \text{si } l > l_{\nu} \quad (\text{II.112})$$

$$\tau = 1 \quad \text{si } l \leq l_{\nu}$$

donde $(n_{\nu} l_{\nu})$ es la subcapa de valencia, l el momento angular orbital del electrón móvil y θ es ajustado experimentalmente de la siguiente forma :

Si la capa de valencia es K

$$\theta(1) = 0.048 + 0.000062 (Z - 3)^2 \quad (\text{II.113})$$

Si la capa de valencia es L

$$\theta(2) = 0.004 + 0.0019 (Z - 5)^2 \quad \nu < 10 \text{ y } l = 1 \quad (\text{II.114})$$

$$\theta(2) = 0.02 \quad \nu < 10 \text{ y } l \geq 2 \quad (\text{II.115})$$

$$\theta(2) = 0 \quad \nu = 10 \quad (\text{II.116})$$

Los valores de θ que dependen de ν y l para la capa M se dan en (Rogers *et al.* 1988).

8.2.2.- Configuraciones padre de estados excitados :

Se genera el potencial efectivo para una de estas configuraciones a partir de la configuración fundamental usando algunas leyes de escala. Estas leyes van a depender de como se genere la configuración padre excitada a partir de la de estado fundamental y pueden ser de dos tipos :

(I) Dentro de la capa de valencia de la configuración padre

fundamental.

(II) Las que conllevan una redistribución en la ocupación de las capas.

En el caso (I), por ejemplo, para una configuración padre $(\dots)2s^2p^2$ que puede ser generada de la fundamental $(\dots)2s^2p$ se encuentra un parámetro de apantallamiento de la capa L,

$$\alpha'_L = \alpha_L \tau \bar{r} \quad (\text{II.116})$$

donde τ es el dado en (II.112), α_L es el parámetro de apantallamiento de la configuración de estado fundamental que se obtiene cuando el electrón móvil ocupa el orbital más bajo posible, en este caso el 2p, y

$$\bar{r} = \frac{\sum_l N_{nl}^g r_{nl}}{\sum_l N_{nl}^e r_{nl}} \quad (\text{II.117})$$

r_{nl} es la amplitud máxima de la función de onda radial más externa obtenida de (II.104) con el potencial de la configuración padre de estado fundamental. Las sumas son sobre las subcapas de valencia de la configuración padre y los pesos N_{nl}^g y N_{nl}^e son los números de ocupación de las subcapas de la configuración padre en estados fundamental y excitados, respectivamente.

Una mejora en los resultados de las energías se obtiene con

$$\alpha'_L = \alpha_L (1 + (\bar{r} - 1) \sigma) \quad (\text{II.118})$$

$$\sigma = C_0 + \frac{G}{1 + Z - \nu} \quad (\text{II.119})$$

los C_0 y G están tabulados en el apéndice B de (Rogers *et al.* 1988).

En el caso (II), cuando la excitación implica una redistribución, se pueden distinguir tres tipos :

(a) Una configuración padre engendrada por la excitación de un electrón del core a la capa de valencia. Así por ejemplo, a partir de la del Si fundamental $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p$ se puede llegar a la siguiente excitada $1s^1, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$ con un electrón móvil que puede ocupar los orbitales $1s, 3p, 3d, \dots$

Se observa que los parámetros que principalmente sufren cambio son los que corresponden a las capas visto un cambio en su ocupación. Para la capa K, en el ejemplo, la ocupación se reduce en 1 y la carga neta, en dicha capa, aumenta en 1, con lo cual

$$\alpha_K = (\xi'_K + 1) \sum_{j=0}^3 \frac{a_j(\nu'_K)}{(\xi'_K)^j} \quad (\text{II.120})$$

donde $\nu'_K = \nu_K - 1 = 1$ y $\xi'_K = \xi_K + 1 = 13$. Para la capa L el parámetro de apantallamiento queda como el correspondiente a la configuración fundamental, esto es

$$\alpha_L = (\xi_L + 1) \sum_{j=0}^3 \frac{a_j(\nu_L)}{(\xi_L)^j} \quad (\text{II.121})$$

con $\nu_L = 10$ y $\xi_L = 4$. La capa M parece la de un azufre como fósforo ($\text{Si}_{14}, \text{P}_{15}, \text{S}_{16}$) ya que está ocupada como la de un fósforo. Por otro lado, el efecto de aumento de carga en la capa interna, debido a la marcha de uno de los electrones del $1s$, se puede ver como un aumento en

la del núcleo. Con esto

$$\alpha_M = (\xi'_M + 1) \sum_{j=0}^3 \frac{a_j(\nu'_M)}{(\xi'_M)^j} \quad (\text{II.122})$$

con $\nu'_M = \nu_M + 1 = 14$ y $\xi'_M = \xi_M + 1 = 2$.

(b) Una configuración padre excitada formada a consecuencia del desplazamiento de un electrón de capa interna a una capa desocupada. Siguiendo con el ejemplo del silicio a partir de una configuración padre como $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p$ se puede lograr $1s^1, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p, 4d$ que sería una configuración padre excitada de este tipo.

Los coeficientes α_K y α_L se calculan de (II.120) y (II.121), α_M se calcula a partir de la del estado fundamental pero incrementado la carga del padre para tener en cuenta la vacante producida en la capa K. Por último, el α_N se obtiene del α_M de la configuración padre de estado fundamental por medio de un factor de escala, es decir

$$\alpha_N = \alpha_M \frac{R_g}{R_e} \quad (\text{II.123})$$

R_g es la localización de la máxima amplitud del orbital más externo de la configuración padre de estado fundamental (de 3p) y R_e lo mismo pero de la configuración padre de estado excitado (de 4d). Esto se hace usando las funciones de onda calculadas para las correspondientes configuraciones padre de estado fundamental. Empíricamente se encuentran mejoras en los cálculos cuando los α_M y α_N se modifican siguiendo (II.116).

(c) Una configuración padre excitada formada por simple excitación de la capa de valencia (estas configuraciones padre

corresponden a los estados doblemente excitados). Un ejemplo de este caso sería la configuración siguiente formada a partir de $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p$ esta es, $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 4f$. Aquí α_K y α_L son los mismos que los de las configuraciones padre de estado fundamental, el α_M se calcula como si fuese el del próximo elemento más ligero, o sea,

$$\alpha_M = (\xi'_M + 1) \sum_{j=0}^3 \frac{a_j(\nu'_M)}{(\xi'_M)^j} \quad (\text{II.124})$$

donde $\nu'_M = \nu_M - 1 = 12$ y $\xi'_M = Z - \nu'_M = \xi_{M+1} = 2$. Finalmente el α_N se calcula como en (II.123), es decir

$$\alpha_N = \alpha_M \frac{R_{3p}}{R_{4f}} \quad (\text{II.125})$$

Todos estos coeficientes se mejoran usando expresiones como (II.111). Aunque estas reglas se han visto para casos concretos son generalizables.

8.2.3.- Aplicaciones :

Este potencial (Rogers *et al.* 1988) se utiliza en el cálculo de transiciones, en concreto en el citado artículo, se comparan energías de transición y fuerzas de oscilador para el Fe como sodio con resultados procedentes de otros cálculos y lo mismo se hace para el oxígeno como carbono.

También se calculan y se comparan favorablemente secciones eficaces de fotoionización (la del 3s del Na y la del 2s del Li neutros).

Este modelo, usando las configuraciones padre excitadas, trata de manera análoga a los estados excitados y a los doblemente excitados.

En (Rogers, 1981) se hace una adaptación del potencial (II.101) al caso de un plasma. En un plasma el gran alcance del potencial coulombiano hace imposible el estudio de un ion aislado, sin tener en cuenta perturbaciones debidas a las demás partículas cargadas del sistema. Para bajas y moderadas densidades se puede demostrar que las interacciones coulombianas, en el problema de pocos cuerpos, son remplazadas por el potencial coulombiano apantallado exponencialmente de Debye (Rogers *et al.*, 1973; Rogers, 1974). El potencial (II.101) de átomo aislado puede ser modificado para cálculos en un plasma por

$$U(r) = - \frac{1}{r} \left((Z - \nu) \exp[-r/\lambda_D] + \sum_{n=1}^{n'} N_n \exp[-\alpha_n r] \right) \quad (\text{II.126})$$

donde λ_D es la longitud de Debye. Se puede demostrar que este potencial da la corrección correcta ($1/\lambda_D$) a la energía.

9.- Método de Glossman y Castro :

Este método (Glossman y Castro, 1989; 1990a; 1990b) es ligeramente diferente a los anteriores ya que parte de una función de apantallamiento y esta se relaciona con la densidad de carga a través de la ecuación de Poisson. Una vez obtenida una expresión paramétrica para la densidad se trabaja con esta magnitud como cantidad básica. Los parámetros se determinan transformando un principio variacional con respecto a la densidad electrónica, en una minimización de la energía del estado fundamental con respecto a los parámetros mencionados anteriormente. Veamos este método con más detalle.

La energía del estado fundamental del átomo expresada como funcional de la densidad de electrones, ρ , viene dada, en el modelo de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker (TFDW), por la siguiente expresión

$$E(\rho) = E_{\mathbf{k}}(\rho) + E_{ne}(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{ex}(\rho) + E_{eW}(\rho) \quad (\text{II.127})$$

donde

$$E_{\mathbf{k}}(\rho) = \frac{3}{10} \left(3\pi^2 \right)^{2/3} \int \rho^{5/3} d\tau \quad (\text{II.128})$$

es la energía cinética de los electrones (corresponde al término de Thomas-Fermi de energía cinética)

$$E_{ne}(\rho) = - \int U_n \rho d\tau \quad (\text{II.129})$$

es la energía de interacción entre el núcleo, de número atómico Z , y los N electrones

$$E_{ee}(\rho) = - \frac{1}{2} \int U_e \rho d\tau \quad (\text{II.130})$$

da cuenta de la interacción de los electrones entre sí

$$E_{ex}(\rho) = - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\tau \quad (\text{II.131})$$

es la aproximación de gas homogéneo de electrones para el término de intercambio usada por Dirac, y

$$E_{eW}(\rho) = \frac{c}{8} \int \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho} d\tau \quad (\text{II.132})$$

es el término de Weizäcker multiplicado por el factor corrector de Yonei y Tomishima (1965). Este término es una corrección a la energía cinética.

En (II.129) U_n es el potencial nuclear, o sea

$$U_n = \frac{Z}{r} \quad (\text{II.133})$$

mientras que U_e es el potencial electrónico, el cual se determina de la ecuación de Poisson

$$\frac{d^2 (r U_e)}{dr^2} = 4 \pi \rho r \quad (\text{II.134})$$

con la condición de contorno siguiente

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (r U_e) = -N \quad (\text{II.135})$$

Para un sistema con simetría esférica la relación entre la densidad y la función de apantallamiento resultante de la ecuación de Poisson es

$$\rho = \frac{Z}{4\pi r} \phi'' \quad (\text{II.136})$$

y las condiciones de contorno para la función de apantallamiento son

$$\lim_{r \rightarrow 0} \phi(r) = 1 \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \phi(r) = 0 \quad (\text{II.137})$$

Glossman y Castro (1989;1990a) obtienen la densidad del sistema atómico a partir de la siguiente expresión para la función de

apantallamiento

$$\phi(r) = \frac{1}{k} \left(\alpha_1 \exp(-\beta_1 r) + \alpha_2 \exp(-\beta_2 r) + \alpha_3 \exp(-\beta_3 r) \right) \quad (\text{II.138})$$

Además la elección de las condiciones de contorno dadas en (II.137) llevan a

$$k = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \quad (\text{II.139})$$

$$\alpha_3 = - (\alpha_1 \beta_1^2 + \alpha_2 \beta_2^2) / \beta_3^2 \quad (\text{II.140})$$

Los valores óptimos de los parámetros desconocidos se obtienen del principio variacional que verifica el funcional energía de TFDW dado en (II.127), que con (II.136) y (II.138) conduce a un problema de minimización de la energía con respecto a dichos parámetros

$$\frac{\partial E^{\text{TFDW}}}{\partial \gamma_i} = 0 \quad (\text{II.141})$$

donde los γ_i son los α_i y β_i .

Como aplicaciones Glossman y Castro hacen cálculos para diversos átomos neutros de energías cinéticas, energías potenciales nucleares, electrónicas y de intercambio, así como de los siguientes valores esperados : $\langle r^{-1} \rangle$, $\langle r \rangle$, $\langle r^2 \rangle$, $\langle p \rangle$ y $\langle p^{-1} \rangle$, donde r es la posición y p el momento. Todos estos cálculos son comparados satisfactoriamente con los correspondientes Hartree-Fock.

Glossman y Castro (1990b) utilizan una aproximación analítica debida a Scheidemann y Dreizler (1986), basada en un trabajo previo de Parr y Wang (1976). En este esquema la función de apantallamiento viene

dada por

$$\phi(r) = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^4 c_i \exp [-p_i r] \quad (\text{II.142})$$

y con

$$g = \sum_{i=1}^4 c_i \quad (\text{II.143})$$

que se obtiene de imponer (II.137).

Los parámetros de (II.142) se obtuvieron minimizando el funcional energía de TFDW y posteriormente se ajustaron en función de Z de la manera siguiente : $p_1 = 11.7200 + 0.07740 Z$, $p_2 = 1.3651 + 0.01669 Z$, $p_3 = 4.4126 + 0.09230 Z$ y $p_4 = - 32.8990 + 18.40950 Z$ y los c_i

$$c_1 = Z^{1/2} (1 - \exp [-a Z]) + b, \quad a = 0.067996 \quad , \quad b = - 0.28755$$

$$c_2 = \sum_{i=0}^4 a_i Z^i \quad a_0 = -3.8328 \quad , \quad a_1 = 3.2219 \quad , \quad a_2 = -0.01945 \quad , \quad a_3 = 0.5203 \times 10^{-3},$$

$$a_4 = - 0.21548 \times 10^{-5}$$

$$c_3 = - 6.64951 Z + 1.94540 Z$$

por último, de considerar que $\rho(r)$ ha de ser finita en el origen se obtiene que $\lim_{r \rightarrow 0} \phi''(r) = 0$, y de esto

$$c_4 = - \frac{1}{p_4^2} \sum_{i=1}^4 c_i p_i^2 \quad (\text{II.144})$$

En este trabajo se calculan susceptibilidades diamagnéticas y se comparan con las calculadas usando el modelo de TF, observando que las primeras son más próximas a los correspondientes valores experimentales. Esto es debido a que la densidad de TF tiende a cero a grandes distancias muy despacio (como $1/r^6$) mientras que la usada por Glossman y Castro tienen el comportamiento asintótico correcto, esto es, tiende a cero exponencialmente. También se calculan polarizabilidades atómicas y factores de forma. Estos últimos pueden ser utilizados para evaluar las secciones eficaces diferenciales de *scattering* elástico de electrones de alta energía por átomos. Estos cálculos dan unos resultados más próximos a los cálculos autoconsistentes correspondientes (o sea, a los calculados con densidades HF) que los que se obtienen de modelos como el TF o el TFD.

10.- Una función de apantallamiento analítica de DHFS :

En este trabajo F.Salvat *et al.* (1987) nos presentan una aproximación analítica de la función de apantallamiento dependiente de cinco parámetros, los cuales son determinados a partir de datos calculados con el modelo autoconsistente de DHFS. Este proceso se realiza para átomos neutros con Z comprendido entre 1 y 92.

La función de apantallamiento, $\phi(r)$, está relacionada con el potencial electrostático que sufre una carga puntual a una distancia r del núcleo por la siguiente expresión

$$U(r) = - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r')}{r_{>}} d^3r' \equiv - \frac{Z}{r} \phi(r) \quad (\text{II.145})$$

donde $r_{>}$ es el máximo de r y r' . Además, dado que se supone simetría esférica, la ecuación de Poisson nos lleva a la relación entre la

densidad de electrones y la función de apantallamiento dada en la ecuación (II.136).

La función de apantallamiento analítica que se elige se debe a Molière (1947) , ésta es

$$\phi(r) = \sum_{i=1}^3 A_i \exp [-\alpha_i r] \quad (\text{II.146})$$

y por tanto, de (II.136), la densidad de electrones será

$$\rho(r) = \frac{Z}{4\pi r} \sum_{i=1}^3 A_i \alpha_i^2 \exp [-\alpha_i r] \quad (\text{II.147})$$

En principio los parámetros se podrían obtener mediante un ajuste convencional de la función de apantallamiento numérica obtenida del modelo DHFS. Sin embargo, al proceder de esta manera encontraríamos diferentes conjuntos de parámetros para las distintas estimaciones iniciales, dando cuenta de la existencia de mínimos locales en la función que está siendo minimizada. Para evitar esta incertidumbre en la obtención de los parámetros se utiliza el siguiente procedimiento alternativo.

Las cantidades

$$R_n \equiv \frac{1}{(n+1)! Z} \int r^n \rho(r) d^3r = \frac{1}{(n+1)!} \int_0^\infty r^{n+1} \phi''(r) dr \quad (\text{II.148})$$

han sido calculadas a partir de la densidad de DHFS para $-1 \leq n \leq 6$. Para determinar los parámetros de (II.146) se resuelve el siguiente sistema de

ecuaciones obtenido al introducir (II.146) en (II.148)

$$\begin{aligned}
 A_1 \alpha_1 + A_2 \alpha_2 + A_3 \alpha_3 &= R_{-1} \\
 A_1 + A_2 + A_3 &= 1 \quad (II.149) \\
 \frac{A_1}{\alpha_1^n} + \frac{A_2}{\alpha_2^n} + \frac{A_3}{\alpha_3^n} &= R_n \quad n = 1, 2, 3, 4.
 \end{aligned}$$

Como aplicación se hacen cálculos de las secciones eficaces diferenciales de *scattering* de partículas rápidas por átomos. Además, se calculan energías monoeléctricas utilizando un modelo de partícula independiente relativista. Este consiste en resolver la ecuación de Dirac para cada orbital monoeléctrico utilizando el mismo potencial para todos los electrones de un átomo. Este potencial escrito en términos de la función de apantallamiento analítica tiene la siguiente forma :

$$U(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} \phi(r) - U_{\text{ex}}(r) & \text{si } U(r) < -1/r \\ -\frac{1}{r} & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (II.150)$$

donde $U_{\text{ex}}(r)$ da cuenta de la interacción de intercambio y elimina los efectos de autointeracción electrostática, y donde, además, se hace una corrección a grandes distancias del núcleo debida a Latter (1955). El término de intercambio utilizado es el de Slater

$$U_{\text{ex}}(r) = \frac{9}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (II.151)$$

término que se hace depender de la función de apantallamiento analítica sin más que utilizar la relación (II.136).

CAPÍTULO III : ESTUDIO DE UNA FAMILIA DE POTENCIALES ANALÍTICOS

1.- Introducción :

Como ya dijimos en el capítulo primero las aproximaciones analíticas ayudan a comprender mejor que otros métodos más rigurosos la naturaleza de gran número de procesos que desempeñan un papel básico en diversas aplicaciones de la física. Además, el uso de estos potenciales analíticos dota de una gran rapidez a los cálculos atómicos, tales como los de energías y fuerzas de oscilador, necesarios para la determinación de propiedades ópticas de los plasmas densos y calientes.

En este capítulo analizaremos una familia de potenciales analíticos centrales, estudiando sus comportamientos a grandes y cortas distancias del núcleo. A continuación, describiremos el método utilizado en la obtención de los parámetros. Posteriormente, explicamos los procedimientos seguidos en los cálculos de energías atómicas y fuerzas de oscilador.

Estos potenciales provienen de la siguiente expresión :

$$U(a_1, a_2, a_3; r) = - \frac{1}{r} \left\{ (N - 1) (1 - a_2 r) \exp \left[-a_1 r^{a_3} \right] + Z - N + 1 \right\}$$

(III.1)

donde Z es la carga nuclear, N el número de electrones , r la distancia

al núcleo, (a_1, a_2, a_3) son los parámetros a ajustar y el sistema de unidades usado es el de las unidades atómicas ($\hbar = m = e = 1$).

El potencial de (III.1), como ya mencionamos en el apartado 6.2 del capítulo anterior, fue propuesto por J. Yunta *et al.* (1974a; 1974b), y estudiado para átomos neutros no relativistas y para el caso particular de a_2 y a_3 iguales a 0 y 3/4, respectivamente. Quedando, por tanto, el potencial uniparamétrico dado por la expresión (II.69), en donde el único parámetro se determinaba mediante un proceso *ab initio*.

2.- Comportamientos extremos del potencial. Análisis de sus parámetros :

El potencial dado por la expresión (III.1) puede escribirse también como

$$U(\vec{a};r) = - \frac{1}{r} \left\{ (N - 1) \phi(\vec{a};r) + Z - N + 1 \right\} \quad (\text{III.2})$$

donde \vec{a} representa el vector de los parámetros, (a_1, a_2, a_3) , y $\phi(\vec{a};r)$ es la función de apantallamiento, concepto definido por la expresión (II.13). Para este potencial dicha función toma la forma

$$\phi(\vec{a};r) = (1 - a_2 r) \exp\left[-a_1 r^{a_3}\right] \quad (\text{III.3})$$

en lo sucesivo usaremos $\phi(r)$ para referirnos a (III.3).

Para que el potencial analítico (III.2) tenga la forma asintótica correcta a grandes distancias del núcleo los parámetros a_1 y

a_3 han de ser positivos, ya que entonces

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\phi(r)}{1/r} \right\} = \lim_{r \rightarrow \infty} \left\{ \frac{r - a_2 r^2}{\exp \left[a_1 r + a_3 r^3 \right]} \right\} = 0 \quad (\text{III.4})$$

es decir, que $\phi(r)$ tiende a cero más rápido que $1/r$ y por tanto el comportamiento asintótico del potencial (III.2) será

$$U(\vec{a}; r) \cong - \frac{Z - N + 1}{r} \quad (\text{III.5})$$

que es el comportamiento correcto cuando el electrón se aleja una gran distancia del núcleo. El electrón sufre un potencial coulombiano debido a la carga nuclear apantallada por la nube electrónica formada por los $N-1$ electrones restantes.

A continuación vamos a estudiar el comportamiento del potencial en las proximidades del núcleo. Para ello desarrollaremos en potencias de r la función de apantallamiento (III.3) a pequeñas distancias. Este desarrollo lo truncaremos a partir del primer término en el que r aparezca elevado a una potencia igual o superior a la unidad, pues al introducir este desarrollo en (III.2), y evaluar el comportamiento en el origen, los productos de $1/r$ por todos los términos del desarrollo con potencias de r mayores que la unidad son nulos. Para este estudio hemos de distinguir los siguientes casos :

1) Cuando a_3 sea mayor que uno. En este caso la función de apantallamiento admite el siguiente desarrollo en el origen :

$$\phi(r) = 1 - a_2 r + O(r^3) \quad (\text{III.6})$$

siendo s un número estrictamente mayor que la unidad. Esto es fácil de probar. Si tenemos en cuenta que el límite en cero de (III.3) es 1, se puede decir que

$$\phi(r) = 1 + O(r^s) \quad s > 0 \quad (\text{III.7})$$

Para hallar el siguiente término del desarrollo hemos de resolver la siguiente ecuación

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\phi(r) - 1}{k r^p} = 1 \quad (\text{III.8})$$

Este límite es equivalente a

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\phi'(r)}{k p r^{p-1}} = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\left(a_1 a_2 a_3 r^{a_3} - a_1 a_3 r^{a_3-1} - a_2 \right) \exp\left[-a_1 r^{a_3}\right]}{k p r^{p-1}} = 1 \quad (\text{III.9})$$

Como la función exponencial multiplica a todo el numerador, podemos considerar que ésta se comporta como 1 cuando r tiende a cero. Además, en este régimen el término constante es el que domina en el numerador, por tanto, el límite anterior equivale a

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{-a_2}{k p r^{p-1}} = 1 \quad (\text{III.10})$$

y esto es posible si $k = -a_2$ y $p = 1$, lo que introducido en (III.8) nos lleva al desarrollo (III.6).

Introduciendo (III.6) en (III.2), obtendremos el siguiente comportamiento del potencial a pequeñas distancias del núcleo

$$U(a;r) \cong - \frac{Z}{r} + a_2(N - 1) \quad (\text{III.11})$$

ii) Cuando $a_3 = 1$ se puede demostrar, siguiendo un procedimiento similar al anterior, que el desarrollo de la función de apantallamiento en la proximidad nuclear es

$$\phi(r) = 1 - (a_1 + a_2)r + O(r^s) \quad (\text{III.12})$$

siendo s un número mayor estricto que 1.

Con lo cual, el comportamiento del potencial cerca del núcleo viene dado por

$$U(\vec{a};r) \cong - \frac{Z}{r} + (a_1 + a_2)(N - 1) \quad (\text{III.13})$$

Observando (III.11) y (III.13) vemos que para a_3 mayor o igual a uno el potencial en la vecindad nuclear se comporta como

$$- \frac{Z}{r} + k(N - 1) \quad (\text{III.14})$$

donde $"-Z/r"$, que es el término dominante, es el potencial debido al núcleo puntual de carga Z , y $"k(N - 1)"$ es el potencial constante debido a la nube electrónica suponiéndola esféricamente simétrica. Entonces como k ha de ser positiva, dado el diferente signo entre la carga del núcleo y la de los electrones, a_2 tendrá que ser también positiva en el caso de a_3

estrictamente mayor que la unidad y mayor que $-a_1$ para el caso de $a_3 = 1$.

iii) El último caso a considerar será aquel en que a_3 está comprendido estrictamente entre 0 y 1. Aquí la forma de proceder es la misma que en los casos anteriores, pero al llegar a la expresión (III.9), el término dominante en el origen no es la constante, sino el que acompaña a r elevado a $a_3 - 1$, ya que en este caso dicha potencia es negativa. Por lo que el límite (III.9) será equivalente a

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{-a_1 a_3 r^{a_3 - 1}}{k p r^{p-1}} = 1 \quad (\text{III.15})$$

lo que conduce a que $p = a_3$ y $k = -a_1$ y por tanto

$$\phi(r) = 1 - a_1 r^{a_3} + O(r^s) \quad s > a_3 \quad (\text{III.16})$$

en este caso se ha de continuar ya que a_3 es menor que uno. Para calcular el siguiente término hemos de resolver la siguiente ecuación

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\phi(r) - 1 + a_1 r^{a_3}}{k r^p} = 1 \quad (\text{III.17})$$

y este límite equivale a

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\left(a_1 a_2 a_3 r^{a_3} - a_1 a_3 r^{a_3 - 1} - a_2 \right) \exp\left[-a_1 r^{a_3}\right] + a_1 a_3 r^{a_3 - 1}}{k p r^{p-1}} = 1 \quad (\text{III.18})$$

en este caso la exponencial la aproximamos por $1 - a_1 r^{a_3}$ (ya que no multiplica a todo el numerador) y nos queda

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{a_1 a_2 (a_3 - 1) r^{a_3} - a_2 - a_1^2 a_2 a_3 r^{2a_3} + a_1^2 a_3 r^{2a_3 - 1}}{k p r^{p-1}} = 1 \quad (\text{III.19})$$

A partir de esta expresión hay que distinguir los siguientes casos :

Si a_3 es mayor que $1/2$, domina la constante en el numerador, y entonces $p = 1$ y $k = -a_2$. Por lo que el desarrollo será

$$\phi(r) = 1 - a_1 r^{a_3} - a_2 r + O(r^s) \quad (\text{III.20})$$

con s mayor que 1. Por tanto, de la expresión (III.2) se deduce que el potencial a pequeñas distancias tendrá la siguiente expresión

$$U(\vec{a}; r) \cong - \frac{Z}{r} + a_2 (N - 1) + a_1 (N - 1) \frac{1}{r^{1-a_3}} \quad (\text{III.21})$$

El primer y segundo sumandos del miembro de la derecha de la expresión (III.21) son fácilmente interpretables, respectivamente, como el potencial debido al núcleo, término que es dominante, y el potencial coulombiano que los electrones causan en el núcleo, suponiéndolos como una distribución esférica de carga igual a $(N-1)e$. Por lo que también en este caso a_2 ha de ser positivo. El tercer sumando no se puede interpretar como un efecto debido a la densidad de carga, y por tanto tiene que ser atribuido a otros efectos de correlación electrónica. Efectivamente, se

puede demostrar que si $U(r)$ es un potencial central producido por una distribución de carga esféricamente simétrica, $\rho(r)$, con $\rho(0) = 0$, entonces $U(r)$ en el origen es una constante.

Cuando a_3 es menor que $1/2$ el término que domina en el numerador de (III.19) es el de exponente $2a_3 - 1$, con lo que $p = 2a_3$ y $k = (1/2)a_3^2$. Como $2a_3$ es menor que 1 hay que obtener un término más en el desarrollo de la función de apantallamiento.

$$\phi(r) = 1 - a_1 r^{a_3} + \frac{1}{2} a_1^2 r^{2a_3} + O(r^s) \quad (\text{III.22})$$

donde s es mayor que $2a_3$. En este caso tendríamos que continuar con el desarrollo. Se puede demostrar fácilmente, por inducción, que si m es el menor número natural tal que a_3 es mayor que $1/m$, entonces el desarrollo para la función de apantallamiento en el origen es

$$\phi(r) = 1 + \sum_{k=1}^{m-1} \frac{1}{k!} \left(-a_1 r^{a_3} \right)^k - a_2 r + O(r^s) \quad (\text{III.23})$$

con s estrictamente mayor que 1. Al sustituir esto en (III.2) tendremos que el potencial en el origen se comportará como

$$U(\vec{a}; r) \cong -\frac{Z}{r} + (N-1) a_2 - (N-1) \sum_{k=1}^{m-1} \frac{1}{k!} (-a_1)^k \frac{1}{r^{1-ka_3}} \quad (\text{III.24})$$

donde nuevamente se pueden reconocer en el primer y segundo sumandos, respectivamente, los potenciales debidos a la carga nuclear y a la carga

electrónica. También, y por idénticas razones a las aducidas anteriormente, el tercer sumando no puede ser atribuido a efectos coulombianos.

Posteriormente, en el capítulo de resultados, se verá como a_3 es siempre mayor que 1/2 y que crece con la ionicidad, tendiendo a la unidad e incluso sobrepasándola cuando el número de electrones es pequeño.

De este análisis de las condiciones extremas del potencial hemos obtenido que a_1 y a_3 han de ser positivos, y que a_2 también lo ha de ser siempre que a_3 sea distinto de uno. Cuando a_3 sea uno, a_2 podrá ser negativo, pero ha de mantenerse mayor que $-a_1$.

3.- Obtención de los parámetros del potencial :

Después de realizar numerosos cálculos de sistemas atómicos ionizados hemos llegado a la conclusión de que en ocasiones es conveniente fijar previamente alguno de los parámetros de (III.1). Esto nos conducirá a unos potenciales con dos o un parámetro a determinar.

La familia de potenciales que vamos a estudiar está constituida por el potencial triparamétrico dado por la expresión (III.1), y los siguientes potenciales que de él derivan cuando alguno de los parámetros es fijado. Así, al fijar $a_3 = 1$ se obtiene el siguiente potencial biparamétrico

$$U(a_1, a_2; r) = - \frac{1}{r} \left\{ (N - 1)(1 - a_2 r) \exp[-a_1 r] + Z - N + 1 \right\} \quad (\text{III.25})$$

Otro biparamétrico lo obtenemos cuando se fija $a_2 = 0$

$$U(a_1, a_3; r) = - \frac{1}{r} \left\{ (N - 1) \exp \left[-a_1 r^{a_3} \right] + Z - N + 1 \right\} \quad (\text{III.26})$$

Por último, un potencial uniparamétrico que proviene de fijar simultáneamente a_2 en cero y a_3 en uno, esto es

$$U(a_1; r) = - \frac{1}{r} \left\{ (N - 1) \exp \left[-a_1 r \right] + Z - N + 1 \right\} \quad (\text{III.27})$$

En el siguiente capítulo veremos la conveniencia de usar uno u otro potencial, lo que dependerá fundamentalmente de la ionicidad y del número de electrones del sistema atómico en estudio.

Cuando se estudian los comportamientos extremos de estos tres potenciales derivados de (III.1), se observa que los tres tienen el comportamiento correcto en infinito; esto es, el dado en la expresión (III.5). En cuanto al comportamiento en el origen, procediendo como en el apartado anterior, encontramos que los potenciales (III.25), (III.26), y (III.27) vienen dados, respectivamente, por la expresión (III.13) y por

$$U(a_1, a_3; r) \cong - \frac{Z}{r} + a_1 (N - 1) \frac{1}{r^{1-a_3}} \quad (\text{III.28})$$

$$U(a_1; r) \cong - \frac{Z}{r} + a_1 (N - 1) \quad (\text{III.29})$$

donde vemos que sólo para (III.26) aparece el término divergente no

culombiano que aparecía en (III.22) y también vemos que el término constante correspondiente al potencial culombiano debido a la carga electrónica no está en (III.28). Todo esto nos lleva a pronosticar un mejor comportamiento de (III.25) y (III.27) cuando hay pocos electrones, ya que es cuando menos importantes son los efectos no culombianos de correlación electrónica. Para un número de electrones que no sea pequeño sería necesario utilizar un potencial como el dado en (III.1) o en (III.26).

Los parámetros de estos cuatro potenciales (III.1), (III.25), (III.26) y (III.27) son obtenidos mediante un método fenomenológico que consiste en minimizar la siguiente expresión :

$$\chi = \left[\sum_{i=1}^n \left[\frac{U(r_i) - U^d(r_i)}{U^d(r_i)} \right]^2 \right]^{1/2} \quad (\text{III.30})$$

donde $\{ r_i : 1 \leq i \leq n \}$ es la malla radial y $U^d(r_i)$ es un potencial utilizado como dato para el ajuste y que puede ser cualquiera, autoconsistente, experimental o incluso otro potencial analítico. En este trabajo utilizaremos un potencial autoconsistente calculado mediante el programa DAVID debido a Liberman y Zangwill (1984). Este es un potencial central generado en un contexto relativista y en el seno de la aproximación de densidad local. Además, este potencial ha sido corregido con el fin de que el comportamiento a grandes distancias del núcleo sea el correcto. Este modelo autoconsistente ha sido previamente contrastado con datos experimentales y con otros modelos.

El procedimiento de minimización de (III.30), que nos permite la obtención de los parámetros para cada potencial analítico, se ha realizado utilizando el método simplex no lineal de Nelder-Mead (Nelder y Mead, 1965). Este básicamente consta de los siguientes pasos :

Nosotros tenemos una función $\chi(a_1, a_2, a_3)$ de los parámetros y queremos encontrar una terna de parámetros que la haga mínima. Entonces calculamos cuatro valores de χ en cuatro puntos, $\vec{a}_1 = (a_1^1, a_2^1, a_3^1)$, arbitrarios del espacio generado por los valores posibles de los tres parámetros. A estos cuatro puntos se les considera los vértices de un simplex tridimensional. A continuación se buscan, entre estos cuatro, los puntos \vec{a}_M y \vec{a}_X tales que χ tome en ellos los valores mínimo y máximo. Sean éstos χ_M y χ_X , respectivamente. Entonces si se cumple que :

$$\left| \frac{\chi_M - \chi_X}{\chi_M} \right| < T \quad (\text{III.31})$$

siendo T la tolerancia que fijemos a priori, el punto \vec{a}_M será el que minimiza la función y por tanto, $U(\vec{a}_M; r)$ será el potencial analítico optimizado.

Si no se verifica (III.31) entonces se sustituye \vec{a}_X por otro para el que χ tome menor valor que el tomado en el \vec{a}_X anterior. Con esto se buscan los puntos en donde χ tome el valor máximo y mínimo. Con ellos se recalculan χ_M y χ_X y éstos se someten a la prueba (III.31). El proceso es repetido hasta que se verifique (III.31).

4.- Cálculo de las energías atómicas :

Para analizar la bondad de estos potenciales compararemos las energías atómicas, los autovalores, las autofunciones, las densidades de carga radial y las fuerzas de oscilador calculadas mediante los potenciales analíticos con las correspondientes magnitudes autoconsistentes o, cuando se posible experimentales. Por ello dedicaremos lo que resta de capítulo a describir los métodos y algoritmos utilizados para el cálculo de dichas magnitudes. En concreto en este apartado describiremos el método seguido para el cálculo de la energía. Este está basado en un método autoconsistente en el que el potencial efectivo es sustituido por uno de los analíticos miembros de la familia.

Rajagopal (1980) establece el siguiente teorema :

El estado fundamental no degenerado de un sistema no homogéneo de N electrones interactuando puede ser descrito por el siguiente sistema de ecuaciones autoconsistentes de Schrödinger monoparticulares

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{ef}[\vec{r}; \rho] \right\} \Psi_k(\vec{r}) = E_k \Psi_k(\vec{r}) \quad (\text{III.37})$$

para cada estado electrónico, k, ocupado, y donde la densidad se define por

$$\rho(r) = \sum_k v_k |\Psi_k|^2 \quad \text{y} \quad \int \rho(r) d\vec{r} = N \quad (\text{III.38})$$

siendo aquí v_k el número de ocupación del orbital k (número de electrones en dicho orbital). El potencial efectivo a un cuerpo, V_{ef} , está dado por

$$V_{\text{ef}}[\vec{r}; \rho] = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III.39})$$

donde $v(\vec{r})$ representa un potencial externo al que está sometido el sistema, y E_{xc} es la energía de intercambio y correlación del sistema, dado por la siguiente expresión

$$E_{\text{xc}}[\rho] = F[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - T_{\text{s}}[\rho] \quad (\text{III.40})$$

En la expresión anterior T_{s} es la energía cinética de un sistema de N electrones que no interactúan, pero que tiene igual densidad ρ . Finalmente, $F[\rho]$ es el funcional universal de la densidad que aparece en la teoría del gas de electrones no homogéneo de Hohenberg y Kohn (1964).

En esta teoría se establece que para un sistema de N electrones encerrados en una gran caja, y moviéndose bajo la influencia de un potencial externo, $v(\vec{r})$, siendo W la repulsión culombiana, la energía del estado fundamental del sistema se puede expresar como el siguiente funcional de la densidad

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.41})$$

con

$$F[\rho] \equiv \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle \quad (\text{III.42})$$

que es un funcional universal válido para cualquier número de electrones y para cualquier potencial externo. T es la energía cinética y $|\Psi\rangle$ el

estado fundamental del sistema. Además, se demuestra que para cada potencial externo existe una única densidad del sistema (salvo constantes aditivas). Y también, que la densidad correcta hace mínima la expresión (III.41).

La demostración del teorema anterior se basa en estos resultados de Hohenberg y Kohn junto con la utilización de la siguiente forma del funcional universal dada por Kohn y Sham (1965)

$$F[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{III.43})$$

Nosotros vamos a considerar un sistema atómico relativista en estado estacionario y con un núcleo infinitamente pesado (fijo en el origen de coordenadas). Con lo que el potencial externo del teorema será el potencial coulombiano debido al núcleo, o sea, $v(r) = -Z/r$. Además, en vez de un sistema de ecuaciones de Schrödinger tendremos un sistema de ecuaciones de Dirac con el potencial efectivo, o sea, que para cada estado electrónico k se tiene que resolver la siguiente ecuación

$$\left\{ c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + c^2 \beta + V_{ef}[\vec{r}; \rho] \right\} \Psi_k(\vec{r}) = E_k \Psi_k(\vec{r}) \quad (\text{III.44})$$

donde $\vec{\alpha}$ y β son las matrices de Dirac y $c = 137.036$.

Con esto se puede calcular la energía total del átomo a partir de la siguiente expresión :

$$E = T - \int \rho(r) \frac{Z}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{III.45})$$

siendo

$$T = \sum_k \nu_k \langle \Psi_k | c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + c^2 \beta | \Psi_k \rangle \quad (\text{III.46})$$

Este resultado es inmediato si partimos, de (III.41), de (III.43), de tener en cuenta que T corresponde a un sistema de electrones que no interactúan, y de que $v(r) = -Z/r$.

También podemos calcular la energía total a partir de

$$E = \sum_k \nu_k E_k - \int \rho(r) V_{ef} d\vec{r} - \int \rho(r) \frac{Z}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{III.47})$$

Esto es fácil de comprobar. Proyectando cada una de las ecuaciones (III.44) sobre el correspondiente orbital Ψ_k , y sumando para los N electrones del átomo estas ecuaciones, se tendrá lo siguiente

$$\sum_k \nu_k \langle \Psi_k | c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + c^2 \beta | \Psi_k \rangle + \sum_k \nu_k \langle \Psi_k | V_{ef} | \Psi_k \rangle = \sum_k \nu_k \langle \Psi_k | E_k | \Psi_k \rangle$$

Teniendo en cuenta la expresión (III.46), que el potencial efectivo es un operador a un cuerpo y que los orbitales están normalizados, la expresión anterior se transforma en

$$T + \int \sum_k \nu_k \Psi_k^* V_{ef} \Psi_k d\vec{r} = \sum_k \nu_k E_k$$

y teniendo en cuenta (III.38) concluimos que

$$T + \int \rho(r) V_{ef}(r) d\vec{r} = \sum_k v_k E_k$$

Pues bien, nosotros sustituimos en estas ecuaciones el potencial efectivo por uno de los potenciales analíticos (III.1), (III.25), (III.26) o (III.27), con sus parámetros optimizados. Con esto, para cada capa $k=(nlj)$ tendremos que resolver

$$[c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + c^2 \beta + U(\vec{a}; r)] \Psi_k(\vec{r}) = E \Psi_k(\vec{r}) \quad (III.48)$$

donde $E = E_k + c^2$ (E contiene la energía debida a la masa del electrón). Con las funciones de onda y valores propios de cada capa construimos la densidad a partir de la ecuación (III.38). Una vez calculadas estas magnitudes, a partir de (III.47) calculamos la energía total. Ahora bien, para ello es necesario conocer la energía de intercambio y correlación. Esta se calcula asumiendo la aproximación de densidad local (Kohn y Sham, 1965) que consiste en suponer la siguiente forma para la energía de intercambio y correlación :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon^{xc}(\rho(r)) d\vec{r} \quad (III.49)$$

en donde ϵ^{xc} es la contribución de intercambio y correlación a la energía total por electrón en un gas homogéneo de electrones que interactúan, de densidad ρ . O sea, esta aproximación supone que la contribución de intercambio y correlación a la energía total puede irse añadiendo por cada porción de gas no uniforme como si fuese localmente uniforme. La única justificación que de la aplicabilidad de esta aproximación se ha hecho para sistemas atómicos ha sido empírica.

Para la energía de intercambio y correlación por electrón utilizamos la siguiente expresión propuesta por Barat y Hedin (1962)

$$\epsilon^{xc}(\rho) = - \frac{3}{4 \pi r_s \alpha} - c \left[(1 + x^3) \ln(1 + 1/x) + \frac{1}{2} x - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{III.50})$$

y donde $\alpha = (4/9\pi)^{1/3}$, $x = r_s / r_p$ y

$$r_s = \left(\frac{4}{3} \pi \rho(r) \right)^{-1/3} \quad (\text{III.51})$$

las constantes c y r_p son calculadas de diversas formas dando valores diferentes según sea el proceso de su determinación. Sin embargo estas diferencias no se ponen de manifiesto en los valores de las magnitudes físicas que estamos calculando. Nosotros hemos usado los siguientes valores para estas constantes $c = 0.0333$ u.a. y $r_p = 11.4$, que han sido calculados por Gunnarsson y Lundqvist (1976).

4.1.- Obtención de la ecuación radial de Dirac :

Tendremos que resolver una ecuación de Dirac como la (III.48) para cada capa. Como los potenciales analíticos son estáticos y centrales (Yndurain, 1990; Landau y Lifshitz, 1975; Messiah, 1975), la función orbital solución de esta ecuación, que es un *bispinor*, es una autofunción del cuadrado del momento angular total, J^2 , de su tercera componente, J_z , y del operador paridad. En estas condiciones la función de onda puede ser expresada, en función de las componentes mayor y menor, de la siguiente

forma (Lieberman *et al.*, 1965):

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{bmatrix} i^l A(r) \Omega_{l,jm} \\ i^{l'} B(r) \Omega_{l',jm} \end{bmatrix} \quad (\text{III.52})$$

estas funciones poseen momento angular total, j , tercera componente, m ; y paridad definida. En esta expresión los números cuánticos guardan las siguientes relaciones :

$$l' = l + s, \quad j = l + \frac{1}{2}s = l' - \frac{1}{2}s \quad (\text{III.53})$$

s es el número cuántico que caracteriza la paridad y que vale 1 para los estados de paridad $(-1)^{j-1/2}$ y -1 para los de paridad $(-1)^{j+1/2}$.

En la expresión (III.52) las partes angulares vienen dadas por los *spinors* esféricos, $\Omega_{l,jm}$ y $\Omega_{l',jm}$ que tienen paridad opuesta, $(-1)^{j-(1/2)s}$ y $(-1)^{j+(1/2)s}$, respectivamente. Estos objetos proceden del acoplamiento de autofunciones de spin 1/2 con armónicos esféricos de momento cinético l , para la componente mayor, y l' para la menor (ver Apéndice A; 1).

Finalmente, $A(r)$ y $B(r)$ son funciones arbitrarias de r a determinar mediante la resolución de (III.48). Dada la simetría esférica del potencial, obtendremos a partir de (III.48) una ecuación radial con A y B como incógnitas.

La ecuación (III.48) la podemos escribir como $H_D \Psi = E \Psi$ donde el operador Hamiltoniano de Dirac será

$$H_D = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + c^2 \beta + U(\vec{a}; r) \quad (\text{III.54})$$

Usando la representación de Dirac, o sea

$$\vec{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{bmatrix} \quad \beta = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{bmatrix} \quad (\text{III.55})$$

donde I es la matriz unidad 2x2 y $\vec{\sigma}$ un vector cuyas componentes son las matrices de Pauli dadas por

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{III.56})$$

se obtiene que (ver Apéndice A; 2)

$$\vec{\alpha} \cdot \vec{p} = \alpha_r \left\{ p_r + \frac{i}{r} \left(1 + \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \right) \right\} \quad (\text{III.57})$$

donde

$$p_r = -\frac{i}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \quad \alpha_r = \vec{\alpha} \cdot \vec{u}_r \quad \vec{u}_r = \frac{\vec{r}}{r} \quad (\text{III.58})$$

Además, usando la función de ondas (III.52) se tiene (ver Apéndice A; 3).

$$\left(1 + \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \right) \Psi = -\kappa \beta \Psi \quad \kappa = -s \left(j + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{III.59})$$

Con (III.57) y (III.59) la ecuación (III.48) quedará

$$\left\{ c \alpha_r \left(p_r - \frac{i \kappa}{r} \beta \right) + c^2 \beta + U(\vec{a}; r) - E \right\} \Psi = 0 \quad (\text{III.60})$$

y teniendo en cuenta (III.52) y que los spinores esféricos verifican (Yndurain, 1990)

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{u}_r) \Omega_{l, j_m} = -\Omega_{l, j_m} \quad (\vec{\sigma} \cdot \vec{u}_r) \Omega_{l', j_m} = -\Omega_{l', j_m} \quad (\text{III.61})$$

se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones acopladas

$$\frac{d}{dr} \begin{bmatrix} A(r) \\ B(r) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\kappa/r & (U(\vec{a}; r) - E - c^2)/cs \\ -(U(\vec{a}; r) - E + c^2)/cs & \kappa/r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A(r) \\ B(r) \end{bmatrix} \quad (\text{III.62})$$

Y teniendo en cuenta que el autovalor de la capa k , E_k , será la energía E menos la autoenergía del electrón (mc^2 , en u.a. c^2), la ecuación anterior se transforma en

$$\frac{d}{dr} \begin{bmatrix} A(r) \\ B(r) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\kappa/r & (U(\vec{a}; r) - E_k - 2c^2)/cs \\ -(U(\vec{a}; r) - E_k)/cs & \kappa/r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A(r) \\ B(r) \end{bmatrix} \quad (\text{III.63})$$

4.2.- Resolución numérica de la ecuación radial :

Para la resolución numérica de (III.63) utilizamos un método seguido por Liberman *et al.* (1965; 1971) consistente en el siguiente proceso :

Para un valor de la energía E_k comprendido entre $E_m = -Z^2/n^2$ y $E_M = -10^{-5}$ u.a. se calcula el punto clásico de retroceso. Este será el

primero de los puntos de la malla radial que cumpla :

$$E_k \leq U(\vec{a}; r) - \frac{l(l+1)}{2 r^2} \quad (\text{III.64})$$

A continuación se calculan $A(r)$ y $B(r)$ resolviendo la ecuación radial desde el origen hasta el punto clásico de retroceso y se contabiliza el número de nodos (contamos el número de cambios de signo) de $A(r)$. Si éste coincide con el número de nodos teórico ($n-1-1$) entonces se calcula el infinito práctico (punto para el cual la función de onda no difiere de cero de una manera significativa) de la siguiente condición :

$$\left(U(\vec{a}; r) - E_k \right) r^2 \cong 75 \quad (\text{III.65})$$

Desde este punto se hace una integración de la ecuación radial hacia dentro hasta el punto clásico de retroceso, en el que se impone continuidad para A y B . Finalmente, estas funciones radiales desde el infinito práctico hasta el último punto de la malla radial son aproximadas por las proporcionadas por el método WKB no relativista.

En el caso de que el número de nodos no hubiera sido el correcto se tomaría, si el número de nodos de A es menor que el teórico, $E_m = E_k$ y un nuevo autovalor igual a la semisuma de E_m y el antiguo autovalor. Cuando el número de nodos de A es mayor que el debido, se toma $E_m = E_k$ y un nuevo autovalor igual a la semisuma de E_m y el antiguo autovalor. Tanto en un caso como en el otro se recalcula el punto clásico de retroceso y se determinan $A(r)$ y $B(r)$ desde el origen hasta dicho punto. Este proceso se repite hasta conseguir una función radial $A(r)$ con un número de nodos igual al teórico y a partir de aquí se procede como hemos descrito anteriormente.

Con el fin de conseguir una malla radial que sea muy fina en la vecindad nuclear, se toma una malla del tipo exponencial. O sea, que r será proporcional a la exponencial de x , siendo x una malla uniformemente espaciada ($x_i = ih$ con $h = \text{cte.}$).

Se puede demostrar (Landau y Lifshitz, 1975) que para un potencial atractivo $U = -Z/r$ y para pequeños valores de r las funciones radiales, $A(r)$ y $B(r)$, se comportan como r^g , siendo

$$g = \left[(j + 1/2)^2 - (Z/c)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{III.66})$$

Entonces, podemos suponer que en el origen la solución de (III.63) se comporta de esta manera y con el fin de obtener más precisión a cortas y largas distancias del núcleo extraemos de las funciones radiales estos comportamientos conocidos. Así pues, en la integración desde el origen hasta el punto clásico de retroceso introducimos en (III.63)

$$A(r) = r^g \mathcal{A}(r) \quad \text{y} \quad B(r) = r^g \mathcal{B}(r) \quad (\text{III.67})$$

con lo que la ecuación a resolver será

$$\frac{d}{dr} \begin{bmatrix} \mathcal{A}(r) \\ \mathcal{B}(r) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(\kappa + g)/r & (U(\vec{a}; r) - E_k - 2c^2)/cs \\ -(U(\vec{a}; r) - E_k)/cs & (\kappa - g)/r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{A}(r) \\ \mathcal{B}(r) \end{bmatrix} \quad (\text{III.68})$$

y para la integración hacia dentro, desde el infinito práctico hasta el punto clásico de retroceso (en donde invertimos el infinito por el origen) introducimos en (III.63)

$$A(r) = r^{-g} \mathcal{A}(r) \quad \text{y} \quad B(r) = r^{-g} \mathcal{B}(r) \quad (\text{III.69})$$

con lo que la ecuación a integrar es

$$\frac{d}{dr} \begin{bmatrix} \mathcal{A}(r) \\ \mathcal{B}(r) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(\kappa - g)/r & (U(\vec{a};r) - E_k - 2c^2)/cs \\ -(U(\vec{a};r) - E_k)/cs & (\kappa + g)/r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{A}(r) \\ \mathcal{B}(r) \end{bmatrix} \quad (\text{III.70})$$

Para integrar (III.68) y (III.70) se utiliza la fórmula de interpolación de Adams (Abramowitz y Stegun, 1972), ésta es

$$\psi_{n+1} = \psi_n + \frac{h}{24} (9 \psi'_{n+1} + 19 \psi'_n - 5 \psi'_{n-1} + \psi'_{n-2}) \quad (\text{III.71})$$

donde ψ_1 es el valor aproximado de $\psi(r_1)$, siendo

$$\psi(r_1) = \begin{bmatrix} \mathcal{A}(r_1) \\ \mathcal{B}(r_1) \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \psi'_1 = \frac{d}{dr} \begin{bmatrix} \mathcal{A}(r_1) \\ \mathcal{B}(r_1) \end{bmatrix} \quad (\text{III.72})$$

La integración hacia fuera, la de (III.68), se inicia calculando los cinco primeros términos de ψ y sus derivadas mediante unas series de potencias de r construidas a partir de las soluciones de una ecuación radial similar a (III.68), pero planteada para un potencial del tipo $-Z/r + U_0$, siendo este último sumando el potencial constante que los electrones causan en el origen. Mientras que la integral hacia dentro, la de (III.70), se inicia calculando los cinco primeros términos y sus derivadas a partir de un método Runge-Kutta de cuarto orden que toma como origen la aproximación WKB no relativista en el primer punto, el infinito práctico.

5.- Transiciones espontáneas :

Un átomo aislado que se encuentra en un estado excitado de energía E_i puede, por medio de una transición radiativa espontánea, pasar a otro estado de menor energía, E_f , emitiendo un fotón de energía

$$\Delta E_{if} = h \nu = |E_f - E_i| \quad (\text{III.73})$$

(en toda esta memoria siempre que aparezca el término ΔE_{if} debe ir en unidades atómicas de energía, 1 rydbergs = 2 u.a. o hartree).

Si la probabilidad por unidad de tiempo de que esto suceda es a_{if} , y recordamos que para un átomo aislado hay $2J_f + 1$ estados cuánticos degenerados con energía E_f , que corresponden a los posibles valores de M_f (tercera componente del momento angular total del átomo en el estado de energía E_f , J_f), se define la probabilidad total por unidad de tiempo de que un átomo en un estado específico i decaiga mediante una transición espontánea en uno de los $2J_f + 1$ de energía E_f , (coeficiente de Einstein de emisión espontánea), de la siguiente forma

$$A_{if} = \sum_{M_f} a_{if} = \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_f, M_i} a_{if} \quad (\text{III.74})$$

o sea, promediamos para los estados iniciales y sumamos para los finales, pues estamos considerando que todas las direcciones en el espacio son equivalentes (el átomo que inicialmente está en uno cualquiera de los $2J_i + 1$ estados de energía E_i puede pasar con igual probabilidad a cualquiera de los estados finales de energía E_f). Por tanto, si en un instante t hay $N_i(t)$ átomos en el estado i , la variación de esta

población a causa de una transición espontánea al nivel f es

$$\frac{d N_1(t)}{dt} = - A_{1f} N_1 \quad (\text{III.75})$$

Si se considera la radiación como una perturbación al sistema atómico y asumimos la aproximación dipolar eléctrica, aproximación en la cual sólo se considera el primer término del desarrollo multipolar del hamiltoniano de interacción (o sea, la $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$ se aproxima por la unidad, siendo \vec{k} y \vec{r} los vectores de propagación de la onda electromagnética y posición del electrón, respectivamente), el coeficiente de emisión espontánea de Einstein viene dado por (Cowan, 1981; Sobelman, 1992)

$$A_{1f} = \frac{8 \Delta E_{1f}^2}{c^3} F_{1f} \quad (\text{III.76})$$

donde F_{1f} es una cantidad adimensional llamada fuerza de oscilador y dada por la siguiente expresión

$$F_{1f} = \frac{2 \Delta E_{1f}}{3(2J_1 + 1)} \sum_{M_f, M_1} \sum_q |\langle \Phi_f | \mathcal{P}_q | \Phi_1 \rangle|^2 \quad (\text{III.77})$$

siendo \mathcal{P}_q la q -ésima componente del tensor irreducible de rango unidad del momento dipolar eléctrico clásico, y que expresado en unidades atómicas es

$$\mathcal{P}_q = \sum_{k=1}^N r_q(k) \quad (\text{III.78})$$

donde N es el número de electrones del átomo y $r_q(k)$ es la q -ésima componente del tensor irreducible de rango uno que se obtiene cuando se expresa el vector posición del k -ésimo electrón, \vec{r} , en la base esférica correspondiente a momento angular 1, es decir

$$\begin{aligned} r_1 &= - (2)^{-1/2} (r_x + ir_y) = - r (2)^{-1/2} \text{sen } \theta \exp(i\varphi) \\ r_0 &= r_z = r \cos \theta \\ r_{-1} &= (2)^{-1/2} (r_x - ir_y) = r (2)^{-1/2} \text{sen } \theta \exp(-i\varphi) \end{aligned} \quad (\text{III.79})$$

aquí r, θ, φ son las coordenadas esféricas del vector posición.

Además hemos considerado que los estados atómicos son estacionarios, lo que será una buena aproximación, pues en el caso del átomo aislado la interacción con la radiación es débil, así que para el estado s

$$\Phi_s(t) = \Phi_s \exp[iE_s t/\hbar] \quad (\text{III.80})$$

con lo que si A es un operador

$$|\langle \Phi_f(t) | A | \Phi_i(t) \rangle|^2 = |\langle \Phi_f | A | \Phi_i \rangle|^2 \quad (\text{III.81})$$

Por esta razón los estados atómicos inicial y final de (III.77) no dependen del tiempo.

Las transiciones dipolares eléctricas ocurren solamente cuando (III.76) sea diferente de cero, y esta expresión será no nula cuando así lo sea el elemento de matriz de (III.78). Debido a que el operador momento dipolar tiene paridad impar, estas transiciones sólo sucederán entre estados con paridad opuesta. Si notamos por $|\Phi_i\rangle = |\gamma JM\rangle$ y $|\Phi_f\rangle =$

$|\gamma' J' M'\rangle$, siendo γ y γ' el resto de los números cuánticos de los correspondientes estados atómicos, en virtud del teorema de Wigner-Eckart, el elemento de matriz anteriormente mencionado será

$$\langle \gamma' J' M' | \mathcal{P}_q | \gamma J M \rangle = (-1)^{J'-M'} \begin{Bmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & q & M \end{Bmatrix} \langle \gamma' J' || \mathcal{P} || \gamma J \rangle \quad (\text{III.82})$$

donde el segundo y tercer términos del segundo miembro son respectivamente un símbolo 3-j y el elemento de matriz reducida del tensor momento dipolar, el cual no depende de terceras componentes. De las condiciones en las cuales los símbolos 3-j son distintos de cero se obtienen las siguientes reglas de selección para las emisiones espontáneas:

$$\begin{aligned} \Delta J = J' - J = 0, \pm 1 \quad \text{con} \quad J + J' \geq 1 \\ \Delta M = M' - M = q = 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (\text{III.83})$$

los diferentes valores de q corresponden a la polarización de la radiación dipolar ($q = 0$ para la lineal paralela al eje z y 1 o -1 circular en el plano xy a favor o en contra del sentido horario, respectivamente).

Si tenemos en cuenta la siguiente regla de suma que verifican los símbolos 3-j

$$\sum_{M, q, M'} \begin{Bmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & q & M \end{Bmatrix}^2 = 1 \quad (\text{III.84})$$

y el teorema (III.82), podremos obtener una expresión de la fuerza de

oscilador independiente de terceras componentes, ésta es

$$F_{if} = \frac{2 \Delta E_{if}}{3 (2J+1)} |\langle \gamma' J' || \vec{p} || \gamma J \rangle|^2 \quad (\text{III.85})$$

Al cuadrado del modulo del elemento de matriz reducida se le suele llamar fuerza de línea dipolar eléctrica.

Se puede demostrar (Cowan, 1981; Sobelman, 1992) que la fuerza de oscilador dipolar eléctrica dada por (III.77) se puede poner como una serie de factores que multiplican a la siguiente fuerza de oscilador de tipo hidrogenoide

$$f_{if} = \frac{2 \Delta E_{if}}{3 (2j+1)} \sum_{m,m'} |\langle \Psi_{f,m'} | \vec{r} | \Psi_{i,m} \rangle|^2 \quad (\text{III.86})$$

en esta expresión los números cuánticos se refieren a las subcapas entre las que tiene lugar la transición ($i \equiv \{nlj\} \rightarrow f \equiv \{n'l'j'\}$), es decir, que a partir de ahora nos referimos a i y f como subcapas, no como estados atómicos), las funciones de ondas son los orbitales de las subcapas implicadas en la transición, y por último, m y m' son los números cuánticos que dan cuenta de las terceras componentes de j y j' , respectivamente.

En este trabajo hemos realizado los cálculos de (III.86) considerando que $\Psi_{i,m}$ y $\Psi_{f,m'}$ son de la forma (III.52) y que sus partes radiales son las obtenidas de la resoluciones de la ecuación (III.63) correspondiente. También hemos aproximado la energía de la transición ΔE_{if} por la diferencia de los autovalores obtenidos de (III.63) para cada una de las subcapas implicadas en la transición.

Para hacer el cálculo del elemento de matriz de (III.86) expresamos el vector posición como tensor irreducible de orden uno, esto teniendo en cuenta (III.79) y la definición de los armónicos esféricos nos llevaría a la siguiente expresión

$$r_q = r \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} Y_{1,q}(\theta, \varphi) \quad q = 0, 1, -1 \quad (\text{III.87})$$

Entonces

$$|\langle \Psi_{f,m'} | \vec{r} | \Psi_{i,m} \rangle|^2 = \sum_q |\langle \Psi_{f,m'} | r_q | \Psi_{i,m} \rangle|^2 \quad (\text{III.88})$$

y usando (III.52)

$$\langle \Psi_{f,m'} | r_q | \Psi_{i,m} \rangle = \langle r_A \rangle + \langle r_B \rangle \quad (\text{III.89})$$

con

$$\langle r_A \rangle = \langle (A_f/r) i^{1'} \Omega_{1,j,m'} | r_q | (A_i/r) i^1 \Omega_{1jm} \rangle \quad (\text{III.90})$$

$$\langle r_B \rangle = \langle (B_f/r) i^{\sim 1'} \Omega_{1,j,m'} | r_q | (B_i/r) i^{\sim 1} \Omega_{1jm} \rangle$$

donde $\underline{1} = 1 + s$ y las primas se refieren a la subcapa f . Utilizando (III.87) se tiene que

$$\langle r_A \rangle = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} i^{1-1'} \mathcal{R}_A q(1, 1') \quad (\text{III.91})$$

$$\mathcal{R}_A = \int_0^\infty A_f r A_i dr \quad (\text{III.92})$$

$$q(1,1') = \int d\omega \Omega_{1',j',m'}^* \cdot Y_{1,q} \Omega_{1jm} \quad (\text{III.93})$$

aquí $d\omega$ es el elemento de ángulo sólido. Como

$$\Omega_{1jm} = \sum_{\mu=\pm 1/2} C(1,1/2,j|m-\mu,\mu,m) Y_{1,m-\mu} \chi_\mu \quad (\text{III.94})$$

donde los C son los coeficientes de Clebsch-Gordan y χ_μ las funciones de spin $1/2$, podremos escribir (III.93) de la siguiente manera

$$q(1,1') = \sum_{\mu} C(1',1/2,j'|m'-\mu,\mu,m') C(1,1/2,j|m-\mu,\mu,m) \quad (\text{III.95})$$

$$\times \int d\omega Y_{1',m'-\mu}^* Y_{1,q} Y_{1,m-\mu}$$

donde se ha sumado para los spines.

Si ahora se tiene en cuenta que

$$\int d\omega Y_{1,m}^* Y_{k,q} Y_{j,\mu} = \left(\frac{(2j+1)(2k+1)}{4\pi(2l+1)} \right)^{1/2} C(j,k,1|\mu,q,m) C(j,k,1|0,0,0) \quad (\text{III.96})$$

la expresión (III.95) queda

$$q(1,1') = \left(\frac{3(2l+1)}{4\pi(2l'+1)} \right)^{1/2} \sum_{\mu} C(1', 1/2, j' | m' - \mu, \mu, m') C(1, 1/2, j | m - \mu, \mu, m) \\ \times C(1, 1, 1' | m - \mu, q, m' - \mu) C(1, 1, 1' | 000) \quad (III.97)$$

con lo que

$$\langle r_A \rangle = i^{l-l'} \mathcal{R}_A Q(1,1') \quad (III.98)$$

siendo

$$Q(1,1') = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} q(1,1') \quad (III.99)$$

esta expresión es distinta de cero si $\Delta m = m - m' = q$, $\Delta l = l' - l = 0, \pm 1$ (condición para que $C(1, 1, 1' | m - \mu, q, m' - \mu)$ sea no nulo) y $l + l'$ un número impar (que es necesario para que $C(1, 1, 1' | 000)$ sea distinto de cero). Por tanto uniendo estas condiciones podremos decir que $\langle r_A \rangle$ no contribuye si :

$$\Delta l \neq \pm 1 \text{ o } \Delta m \neq 0, \pm 1 \quad (III.100)$$

De manera similar se obtiene que

$$\langle r_B \rangle = i^{\tilde{l}-\tilde{l}'} \mathcal{R}_B Q(\tilde{l}, \tilde{l}') \quad (III.101)$$

donde \mathcal{R}_B se obtiene de (III.92) sin más que sustituir A_i y A_f por B_i y B_f , respectivamente, y $Q(\tilde{l}, \tilde{l}')$ de (III.97)-(III.99) cambiando l por \tilde{l} y

l' por \underline{l}' . Por las mismas razones que se expusieron en el párrafo anterior (III.101) será cero si :

$$\Delta \underline{l} \neq \pm 1 \text{ o } \Delta m \neq 0, \pm 1 \quad (\text{III.102})$$

De todo esto se deduce que

$$|\langle \Psi_{f,m'} | \vec{r} | \Psi_{i,m} \rangle|^2 = \sum_q \left(\rho_A^2 + \rho_B^2 + 2 i^{s-s'} \rho_A \rho_B \right) \quad (\text{III.103})$$

$$\rho_A = \mathcal{R}_A Q(1, \underline{l}') \quad \rho_B = \mathcal{R}_B Q(\underline{l}, \underline{l}') \quad (\text{III.104})$$

donde el término $i^{s-s'}$ vale 1 si $s'=s$ y -1 si $s \neq s'$ (téngase en cuenta que tanto s como s' sólo pueden tomar los valores 1 o -1). Para obtener (III.103) basta tener en cuenta que $i^{s-s'}$ es igual a $i^{s'-s}$.

Teniendo en cuenta las condiciones (III.100) y (III.102) y las siguientes relaciones inmediatas podremos deducir la tabla I.

$$\Delta \underline{l} = \Delta l + \Delta s \quad (\text{III.105})$$

$$\Delta s = s' - s = 0, \pm 2 \quad (\text{III.106})$$

$$\Delta j = j' - j = \Delta l + (1/2)\Delta s = 0, \pm 1 \quad (\text{III.107})$$

En principio tendríamos que los valores de Δj +2 y -2 son posibles, sin embargo, basta aplicar el teorema de Wigner-Eckart a (III.89) para ver la imposibilidad de dichos valores.

Tabla I

Δl	Δs	$\Delta \tilde{l}$	Δj	transición
± 1	0	± 1	± 1	permitida
1	2	3	2	prohibida
-1	2	1	0	permitida
1	-2	-1	0	permitida
-1	-2	-3	-2	prohibida
± 3	0	± 3	± 3	prohibida
3	2	5	4	prohibida
-3	2	-1	-2	prohibida
3	-2	1	2	prohibida
-3	-2	-5	-4	prohibida

Luego a la vista de la tabla sólo serán posibles transiciones en las que tanto Δl como $\Delta \tilde{l}$ sean ± 1 . En realidad, como los orbitales son funciones de momento angular total bien definido, deberíamos poner las reglas de selección en función de j y j' . Así, si Δj es ± 1 , entonces Δs ha de ser cero, y si la transición es entre capas de igual momento angular total Δs ha de valer ± 2 .

En el capítulo siguiente presentamos cálculos de fuerzas de oscilador realizados en litioides y sodioides. En este tipo de átomos constituidos de un electrón más un core formado por capas cerradas los números cuánticos de los diversos estados atómicos (que corresponden a las diferentes posiciones del electrón externo) coinciden con los del orbital correspondiente a dicho electrón de valencia. Por tanto, en estos casos, en donde estudiamos las transiciones espontáneas debidas a los cambios de nivel de este electrón, la expresión (III.77) de la fuerza de oscilador se transformará en la (III.86).

CAPÍTULO IV : RESULTADOS. PROPUESTA DE UN POTENCIAL ANALÍTICO ÓPTIMO

1.- Introducción :

En este capítulo haremos un análisis de los valores de los parámetros que resultan del ajuste de cada uno de los cuatro potenciales analíticos propuestos en esta Tesis Doctoral. Desecharemos aquellos valores que no cumplen las condiciones deducidas para estos parámetros de acuerdo con el apartado segundo del capítulo anterior. También estudiaremos la variación de estos parámetros con el número de electrones o la ionicidad. Han sido numerosos los cálculos realizados y siempre hemos encontrado, en líneas generales, los mismos comportamientos. En este apartado haremos un estudio detallado para distintos iones de hierro y aluminio. De estos iones los primeros juegan un papel fundamental en el campo de la Astrofísica y los segundos en los experimentos de interacción de láseres con plasmas. A continuación compararemos nuestros potenciales con los propuestos por otros autores. Continuaremos evaluando los errores que se comenten en los autovalores, energías atómicas y autofunciones proporcionados por los cuatro potenciales analíticos. Del análisis de todos estos comportamientos que estudiaremos en este capítulo podremos proponer un potencial analítico óptimo para los iones con un número de electrones comprendido entre 2 y 26. Además se encontrará una correlación de los parámetros de este potencial en función de Z . Por último, finalizaremos este capítulo mostrando algunos resultados obtenidos al usar este potencial óptimo en el cálculo de energías de transición y fuerzas de oscilador para transiciones espontáneas en diversos litioides y sodioides.

2.- Parámetros óptimos :

Tal y como describimos en el apartado tercero del capítulo anterior, hemos obtenidos los parámetros óptimos para la familia de potenciales analíticos, o sea, para el triparamétrico, los dos biparamétricos y el uniparamétrico, dados, respectivamente, por las expresiones (III.1), (III.25), (III.26) y (III.27).

En las siguientes tablas mostramos los resultados obtenidos para los diferentes estados iónicos de hierro, comenzando con el hierro una sola vez ionizado (un núcleo de hierro y la configuración electrónica del manganeso en estado fundamental), FeII, hasta el hierro como helio, es decir un núcleo de hierro y dos electrones en el nivel 2s, FeXXV.

La tabla I corresponde a los parámetros óptimos para el potencial triparamétrico (III.1), U_t , la tabla II a la de los del biparamétrico (III.26), U_{b1} , la tabla III a la de los del también biparamétrico (III.25), U_{b2} , y la tabla IV a la de los del uniparamétrico (III.27), U_u . En todas estas tablas N es el número de electrones y δ es el error relativo medio cometido en el ajuste del potencial; éste viene dado por

$$\delta(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|U_{sc}(r_i) - U_a(r_i)|}{|U_{sc}(r_i)|} \quad (IV.1)$$

donde U_{sc} y U_a son, respectivamente, el potencial autoconsistente usado en el ajuste, el calculado con DAVID, y el potencial analítico a ajustar y $\{r_i : 1 \leq i \leq n\}$ es la malla radial utilizada. Nosotros hemos usado una malla de 421 puntos con un radio máximo de 40 u.a.

ion	N	a_1	a_2	a_3	$\delta(\%)$
Fe II	25	2.2450	0.1104	0.8058	0.83
Fe III	24	2.4983	0.0006	0.8255	0.71
Fe IV	23	2.2755	0.3962	0.8134	0.65
Fe VII	20	2.9583	0.0002	0.8299	0.65
Fe IX	18	3.2008	0.4712	0.8609	0.47
Fe XI	16	4.2719	0.0001	0.8940	0.36
Fe XIII	14	5.1368	0.0001	0.9187	0.27
Fe XV	12	6.7078	0.0002	0.9643	0.11
Fe XVI	11	6.1456	1.3912	0.9740	0.08
Fe XVII	10	6.4793	2.1592	0.9947	0.07
Fe XVIII	9	6.6690	2.1982	0.9852	0.07
Fe XX	7	7.2563	2.2985	0.9649	0.08
Fe XXII	5	12.3025	0.0002	0.9846	0.07
Fe XXIII	4	14.8178	0.0271	0.9897	0.06
Fe XXIV	3	18.4260	5.5056	1.0602	0.03
Fe XXV	2	58.1910	13.7576	1.3100	0.02

Tabla I. Parámetros óptimos del potencial U_t y error cometido en el ajuste, δ , para iones de Fe.

ion	N	a_1	a_3	$\delta(\%)$
Fe II	25	2.3634	0.8158	0.83
Fe III	24	2.4989	0.8255	0.71
Fe IV	23	2.6214	0.8301	0.66
Fe VII	20	2.9583	0.8298	0.65
Fe IX	18	3.7523	0.8847	0.45
Fe XI	16	4.2709	0.8940	0.36

Tabla II. Parámetros óptimos del potencial U_{b1} y error cometido en el ajuste, δ , para iones de Fe.

ion	N	a_1	a_3	$\delta(\%)$
Fe XIII	14	5.1370	0.9187	0.27
Fe XV	12	6.7077	0.9643	0.11
Fe XVI	11	8.0517	0.9987	0.07
Fe XVII	10	9.9650	1.0382	0.13
Fe XVIII	9	10.1579	1.0282	0.10
Fe XX	7	10.7610	1.0060	0.08
Fe XXII	5	12.3030	0.9846	0.07
Fe XXIII	4	14.8448	0.9897	0.06
Fe XXIV	3	28.5989	1.0856	0.02
Fe XXV	2	96.2090	1.2626	0.04

Tabla II. Continuación.

ion	N	a_1	a_2	$\delta(\%)$
Fe XI	16	5.0777	-2×10^{-6}	0.82
Fe XIII	14	5.9662	-2×10^{-7}	0.51
Fe XV	12	7.2202	-2×10^{-5}	0.18
Fe XVI	11	8.6242	-0.5719	0.07
Fe XVII	10	12.1170	-3.5714	0.10
Fe XVIII	9	12.2071	-3.1491	0.09
Fe XX	7	12.2143	-1.7498	0.08
Fe XXII	5	12.8373	-3×10^{-6}	0.07
Fe XXIII	4	15.3052	-6×10^{-6}	0.06
Fe XXIV	3	32.5426	-13.8859	0.03
Fe XXV	2	68.1184	-48.3293	0.03

Tabla III(a). Parámetros óptimos del potencial U_{b_2} y error cometido, δ , para los iones Fe.

ion	N	a_1	a_2	$\delta(\%)$
Fe XI	16	5.0751	3×10^{-5}	0.83
Fe XIII	14	5.9662	2×10^{-7}	0.51
Fe XV	12	7.2198	2×10^{-5}	0.18
Fe XVI	11	7.2293	0.7936	0.08
Fe XVII	10	6.5937	2.1357	0.07
Fe XVIII	9	7.0347	2.1109	0.07
Fe XX	7	8.5343	1.8463	0.08
Fe XXII	5	12.8373	3×10^{-6}	0.07
Fe XXIII	4	15.3051	6×10^{-6}	0.06
Fe XXIV	3	14.4880	5.9136	0.05
Fe XXV	2	17.8631	13.5911	0.05

Tabla III(b). Parámetros óptimos del potencial U_{b2} y error cometido, δ , para los iones de Fe.

ion	N	a_1	$\delta(\%)$
Fe II	25	2.6003	3.92
Fe III	24	2.8195	3.20
Fe IV	23	3.1289	2.36
Fe VII	20	3.6135	1.99
Fe IX	18	4.4207	1.12
Fe XI	16	5.0762	0.82
Fe XIII	14	5.9671	0.57
Fe XV	12	7.2207	0.18
Fe XVI	11	8.0742	0.08
Fe XVII	10	9.1232	0.18

TablaIV. Parámetros óptimos del potencial U_u y error cometido, δ , para los iones de Fe.

ion	N	a_1	$\delta(\%)$
Fe XVIII	9	9.5012	0.13
Fe XX	7	10.6005	0.08
Fe XXII	5	12.8377	0.07
Fe XXIII	4	15.3055	0.06
Fe XXIV	3	21.5649	0.08
Fe XXV	2	35.5927	0.10

Tabla IV. Continuación.

Para los iones de aluminio hemos obtenido los siguientes potenciales. Así en la tabla V mostramos los parámetros óptimos para el potencial U_t , en la tabla VI para el potencial U_{b1} , en la tabla VII para el U_{b2} y la tabla VIII para el U_u .

ion	N	a_1	a_2	a_3	$\delta(\%)$
Al II	12	2.3758	0.0323	0.8704	0.71
Al IV	10	2.5917	0.8106	0.9535	0.21
Al VI	8	2.9205	0.9318	0.9404	0.18
Al VIII	6	3.5674	1.0050	0.9321	0.16
Al X	4	6.9090	0.0064	0.9787	0.09
Al XII	2	25.2484	6.6896	1.3417	0.03

Tabla V. Parámetros óptimos del potencial U_t y error cometido en el ajuste, δ , para iones de Al.

ion	N	a_1	a_3	$\delta(\%)$
Al II	12	2.4084	0.8720	0.71
Al IV	10	3.7849	1.0119	0.32
Al VI	8	4.2698	0.9949	0.19
Al VIII	6	4.9514	0.9742	0.14
Al X	4	6.9155	0.9787	0.09
Al XII	2	39.9228	1.2710	0.05

Tabla VI. Parámetros óptimos del potencial U_{b1} y error cometido en el ajuste, δ , para iones de Al.

ion	N	a_1	a_2	$\delta(\%)$
Al II	12	2.6346	-3×10^{-5}	1.60
Al IV	10	4.4906	-0.8715	0.30
Al VI	8	4.7655	-0.4970	0.20
Al VIII	6	5.1784	-7×10^{-6}	0.15
Al X	4	7.2421	-4×10^{-6}	0.09
Al XII	2	33.4423	-23.9570	0.04

Tabla VII(a). Parámetros óptimos del potencial U_{b2} y error cometido en el ajuste, δ , para iones de Al.

ion	N	a_1	a_2	$\delta(\%)$
Al II	12	2.6235	0.0110	1.70
Al IV	10	2.8684	0.7261	0.30
Al VI	8	3.5061	0.7025	0.21
Al VIII	6	5.1784	6×10^{-6}	0.15
Al X	4	7.2421	2×10^{-5}	0.09
Al XII	2	10.0565	5.9555	0.13

Tabla VII(b). Parámetros óptimos del potencial U_{b2} y error cometido en el ajuste, δ , para iones de Al.

ion	N	a_1	$\delta(\%)$
Al II	12	2.6235	1.70
Al IV	10	2.8684	0.30
Al VI	8	3.5061	0.21
Al VIII	6	5.1784	0.15
Al X	4	7.2421	0.09
Al XII	2	10.0565	0.13

Tabla VIII. Parámetros óptimos del potencial U_u y error cometido en el ajuste, δ , para iones de Al.

Cuando ajustamos el potencial triparamétrico nos encontramos siempre dos soluciones para los parámetros óptimos, una que corresponde a un valor de a_2 positivo y otra terna que corresponde a un valor negativo del mismo parámetro. Estas dos soluciones, además de presentar un error relativo medio del mismo orden nos proporcionan similares valores de las energías y las fuerzas de oscilador. Ahora bien, según demostramos en el

capítulo anterior, a_2 tenía que ser un número positivo, y por tanto no consideraremos la solución que corresponde a un valor negativo para este parámetro.

Como se muestra en las tablas III(a), III(b), VII(a) y VII(b) existen dos soluciones para el potencial biparamétrico U_{b2} , una con a_2 positivo y la otra con un valor negativo de dicho parámetro. Ambas soluciones tienen un error relativo similar y nos llevan a valores de energías y fuerzas de oscilador similares. En el apartado segundo del capítulo anterior obtuvimos que cuando a_3 se fijaba en la unidad, a_2 tenía que ser estrictamente mayor que $-a_1$. Pues bien, aunque las dos soluciones mencionadas cumplen la condición anterior nosotros vamos a trabajar con la que corresponde al valor negativo. Esta elección la hacemos basándonos en a que el valor positivo de a_2 nos da una densidad analítica que cambia de signo cuando se utiliza la expresión (V.4). Además, cuando el número de electrones es pequeño el producto del potencial por la distancia radial, para a_2 positivo, no tiende monótonamente a $Z-N+1$ cuando r es grande, sino que va creciendo hasta que supera este valor y luego decae hasta él. Este comportamiento se muestra en las figuras 1 y 3 para el Fe XXIV y el Al XII respectivamente. También se observa, cuando el ion tiene 2 ó 3 electrones, que el ajuste es mejor para un valor negativo del parámetro a_2 . Esto se refleja en las figuras 2 y 4, donde representamos el error relativo del potencial biparamétrico con respecto al autoconsistente de DAVID, $D(r)$, frente a la distancia radial, r , para el hierro con tres electrones y el aluminio con dos, respectivamente. El error relativo con respecto al potencial autoconsistente viene dado, en tanto por ciento, por

$$D(r) = 100 \frac{|U(r) - U_{sc}(r)|}{|U_{sc}(r)|} \quad (\text{IV.2})$$

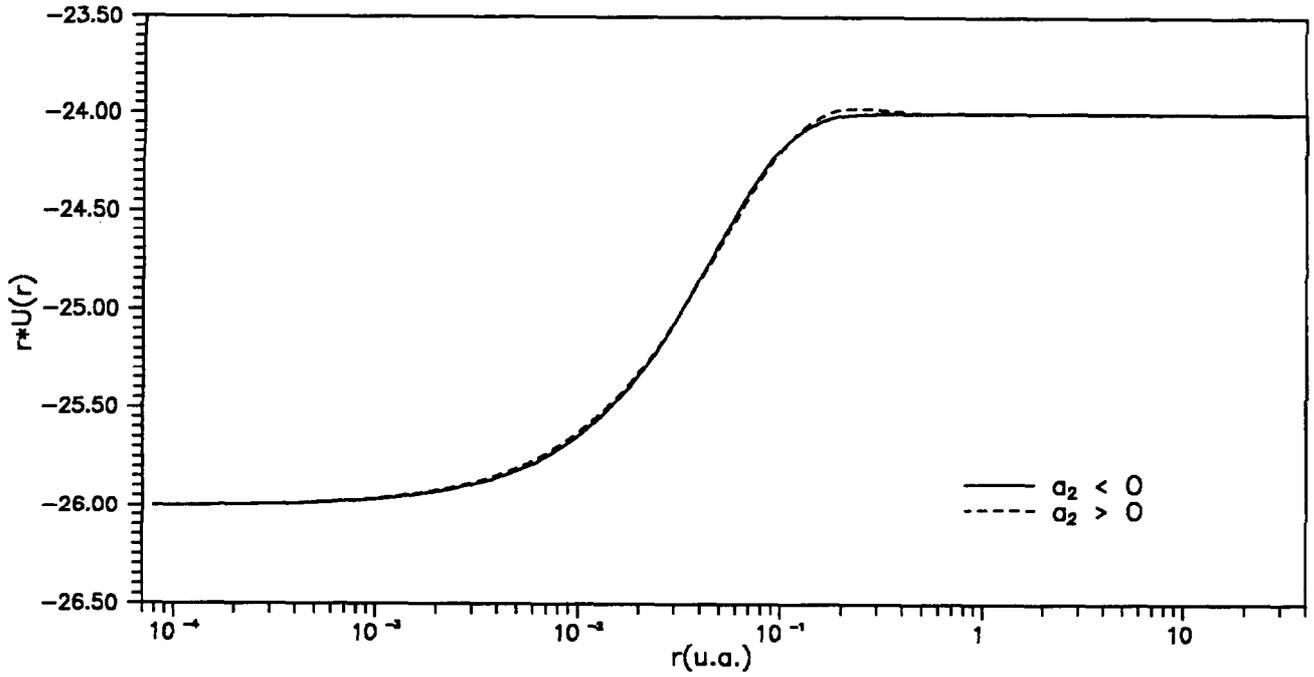


Figura 1. U_{b2} por r para el Fe XXIV. La línea discontinua corresponde a $a_2 > 0$ y la continua a $a_2 < 0$.

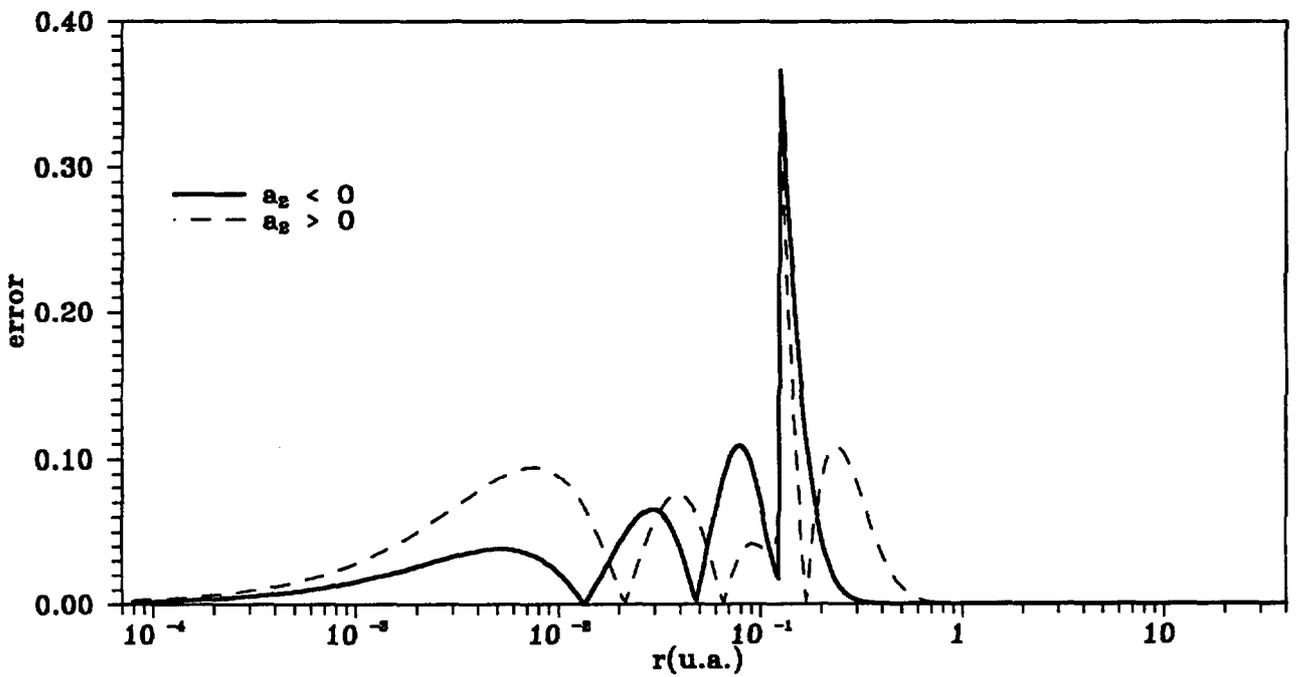


Figura 2. Error relativo de U_{b2} para el Fe XXIV. $a_2 > 0$ (línea discontinua) $a_2 < 0$ (línea continua).

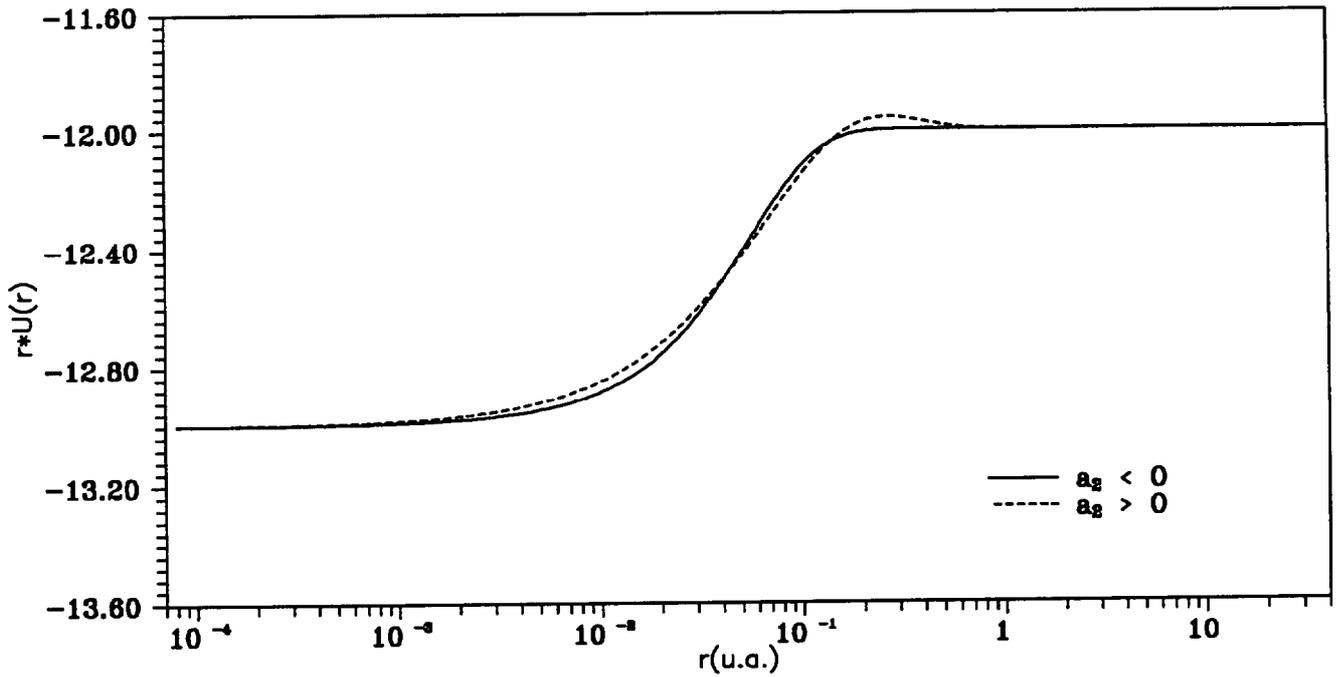


Figura 3. U_{b2} por r para el Al XII. La línea discontinua corresponde a $a_2 > 0$ y la continua a $a_2 < 0$.

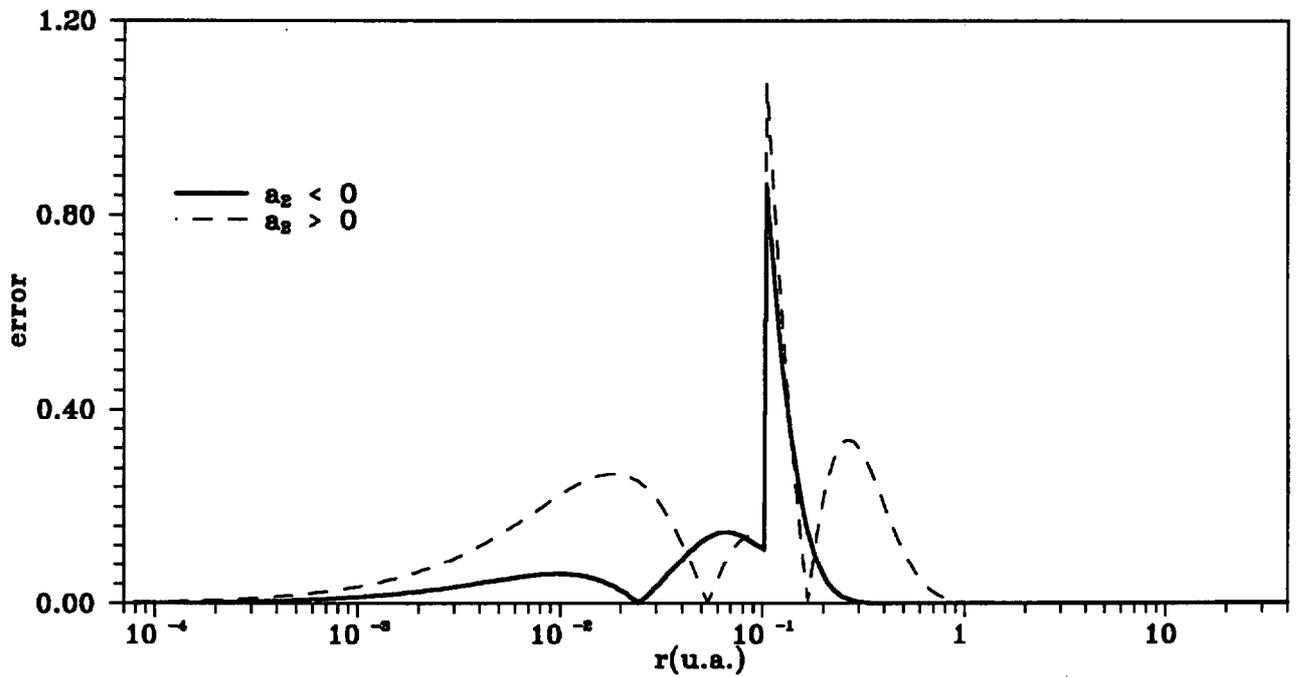


Figura 4. Error relativo de U_{b2} para el Al XII. $a_2 > 0$ (línea discontinua) $a_2 < 0$ (línea continua).

De un análisis de las tablas anteriores vemos que cuando el número de electrones es mayor que 10 u 11 el parámetro a_2 de U_{b2} es prácticamente cero y el potencial biparamétrico dado en las tablas III y VII es prácticamente el uniparamétrico dado en IV y VIII, respectivamente. En este caso en que a_3 se ha fijado en la unidad se puede justificar que, en ciertas condiciones, el potencial biparamétrico anteriormente mencionado es sustituible por el uniparamétrico U_u sin más que tomar para a_1 el valor que resulta de la suma de los valores obtenidos para los parámetros a_1 y a_2 en el ajuste del potencial biparamétrico correspondiente al mismo ion.

En efecto, al incrementar a_1 y a_2 en Δa_1 y Δa_2 respectivamente la variación del potencial analítico biparamétrico será

$$\Delta U = U(\vec{a} + \Delta\vec{a}; r) - U(\vec{a}; r) \quad (\text{IV.3})$$

$$\Delta U = \frac{(N-1)}{r} \exp[-a_1 r] \left\{ 1 - a_2 r - (1 - a_2 r - \Delta a_2 r) \exp[-\Delta a_1 r] \right\} \quad (\text{IV.4})$$

si ahora aproximamos la exponencial, $\exp[-\Delta a_1 r]$, por sus dos primeros términos del desarrollo de Taylor y despreciamos los términos que tengan productos de incrementos (IV.4), quedará

$$\Delta U = (N-1) \exp[-a_1 r] \left\{ (1 - a_2 r) \Delta a_1 + \Delta a_2 \right\} \quad (\text{IV.5})$$

y esta expresión será válida para pequeños valores de r . Ahora bien, es precisamente para estos valores para los que las variaciones del

potencial, ΔU , son apreciables. Esto es debido a la presencia de las exponenciales negativas en (IV.4). Además, si el producto de a_2 por r es lo suficientemente pequeño frente a la unidad, podemos escribir

$$\Delta U = (N-1) \exp[-a_1 r] \left\{ \Delta a_1 + \Delta a_2 \right\} \quad (\text{IV.6})$$

O sea, que cuando se den las condiciones en las que (IV.6) es válida, el potencial no variará si $\Delta a_1 + \Delta a_2 = \Delta(a_1 + a_2) = 0$, o lo que es lo mismo, si $a_1 + a_2$ es constante. Luego cuando se den estas condiciones se podrá tomar $a_2 = 0$, y usar el potencial uniparamétrico en el ajuste.

En las siguientes tablas mostramos la diferencia entre el valor de a_1 cuando se optimiza el potencial uniparamétrico y la suma de los valores de los parámetros a_1 y a_2 obtenidos en el ajuste del potencial analítico biparamétrico U_{b2} . Las tablas IX y X contienen estos datos para distintos iones del aluminio e hierro respectivamente, además en ellas d es la diferencia entre el parámetro del potencial uniparamétrico y la suma de los dos del biparamétrico expresada como tanto por ciento de la primera cantidad, o sea

$$d = \frac{|a_1^u - (a_1 + a_2)^b|}{a_1^u} 100 \quad (\text{IV.7})$$

donde los superíndices u y b indican que los parámetros han sido obtenidos con los potenciales uniparamétrico y biparamétrico, respectivamente.

ion	N	a_1^u	$(a_1 + a_2)^b$	d(%)
Al II	12	2.634592	2.634576	0.000607
Al IV	10	3.733197	3.619025	3.058290
Al VI	8	4.301106	4.268554	0.757108
Al VIII	6	5.178338	5.178355	0.000328
Al X	4	7.242151	7.242137	0.000193
Al XII	2	17.444780	9.485302	45.636725

Tabla IX. Comparación entre el parámetro de U_u y la suma de los dos parámetros de U_{b2} para los estados iónicos del Al.

ion	N	a_1^u	$(a_1 + a_2)^b$	d(%)
Fe XI	16	5.076200	5.077698	0.029510
Fe XIII	14	5.967100	5.966200	0.015086
Fe XV	12	7.220700	7.220180	0.007201
Fe XVI	11	8.074200	8.052300	0.271234
Fe XVII	10	9.123200	8.545600	6.331112
Fe XVIII	9	9.501200	9.058000	4.664674
Fe XX	7	10.600500	10.464500	1.282958
Fe XXII	5	12.837700	12.837297	0.003139
Fe XXIII	4	15.305500	15.305194	0.001999
Fe XXIV	3	21.564900	18.656700	13.485803
Fe XXV	2	35.592700	19.789100	44.401240

Tabla X. Comparación entre el parámetro de U_u y la suma de los dos parámetros de U_{b2} para los estados iónicos del Fe.

De estas dos tablas anteriores nos encontramos que hay dos zonas en las que se aprecia alguna diferencias entre la suma de los dos parámetros del biparamétrico y el parámetro del uniparamétrico, estas están entre los 11 y 7 electrones y entre los 2 y 3 electrones. En esta última región las diferencias se acentúan bastante. Además, si observamos las tablas III(a), IV, VII(a) y VIII vemos que para 2 ó 3 electrones es mejor el ajuste biparamétrico que el uniparamétrico.

3.- Comparación con otros potenciales :

La tarea de contrastar los potenciales propuestos en esta Tesis con los de otros autores no es demasiado sencilla ya que la mayoría de los potenciales analíticos existentes en la bibliografía han sido obtenidos para átomos neutros.

En el presente apartado compararemos los potenciales propuestos en este trabajo con el potencial IPM-GSZ obtenido para iones por Szydlik y Green (1974) y con el potencial paramétrico de Rogers *et al.* (1988). Para hacer estas comparaciones utilizamos como potencial patrón el potencial autoconsistente obtenido con el programa DAVID.

Los estimadores estadísticos que vamos a utilizar para el contraste de modelos son el error relativo en función de r

$$d_a(r_1) = \frac{|U_{sc}(r_1) - U_a(r_1)|}{|U_{sc}(r_1)|} \quad (IV.8)$$

donde r_1 son los diferentes puntos de la malla radial y los subíndices sc y a aluden respectivamente al potencial autoconsistente y a los diferentes analíticos. El error relativo medio lo calculamos a partir de

$$\delta_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_a(r_i) \quad (\text{IV.9})$$

siendo n el número de puntos de la malla radial. También calculamos la varianza

$$\sigma_a^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(d_a(r_i) - \delta_a \right)^2 \quad (\text{IV.10})$$

por último, calcularemos los máximos relativos de $d_a(r_i)$.

La comparación la hacemos para los iones de argón como sodio y como litio, o sea, para el Ar VIII y Ar XVI. Utilizamos una malla radial de 421 puntos, que viene condicionada por el potencial autoconsistente, ya que es en los puntos de esta malla donde conocemos el valor del potencial que vamos a tomar como patrón. El radio máximo que tomamos es de 40 unidades atómicas. La discontinuidad, que, como decíamos en el capítulo anterior, tenía el potencial autoconsistente de DAVID, y que era debida a la corrección de cola, se produce en el punto de la malla radial correspondiente a 0.8302 u.a. para el Ar VIII y a 0.1911 u.a. para el Ar XVI.

El potencial analítico IPM-GSZ se obtiene usando las expresiones (II.48) y (II.53) y los parámetros dados por Szydlik y Green. Así, para el Ar VIII se tiene

$$U_g(r) = - \frac{1}{r} \left\{ \frac{10}{1.1616 (\exp(r/0.22)-1) + 1} + 8 \right\} \quad (\text{IV.11})$$

y para el Ar XVI

$$U_g(r) = - \frac{1}{r} \left\{ \frac{2}{0.72 (\exp(r/0.06)-1) + 1} + 16 \right\} \quad (IV.12)$$

El potencial de Rogers lo obtenemos a partir de las expresiones (II.101), (II.102), (II.109) y (II.110). Para el Ar VIII tendremos

$$U_r(r) = - \frac{1}{r} \left\{ 8 + 2 \exp(-15.3183 r) + 8 \exp(-4.2523 r) \right\} \quad (IV.13)$$

y para el Ar XVI

$$U_r(r) = - \frac{1}{r} \left\{ 16 + 2 \exp(-15.3183 r) \right\} \quad (IV.14)$$

Finalmente para los potenciales analíticos propuestos en este trabajo, U_t , U_{b1} , U_{b2} y U_u , obtenemos los parámetros óptimos que relacionamos en la tabla XI.

ión	N	a_1	a_2	a_3	$\delta(\%)$
Ar VIII	11	3.8315	0.8330	0.9532	0.11
Ar VIII	11	4.9314	-----	0.9816	0.11
Ar VIII	11	5.0806	-0.0011	-----	0.14
Ar VIII	11	5.0795	-----	-----	0.14
Ar XVI	3	12.2008	3.6242	1.0594	0.03
Ar XVI	3	18.6173	-----	1.0828	0.02
Ar XVI	3	21.9119	-9.1764	-----	0.03
Ar XVI	3	14.6461	-----	-----	0.07

Tabla XI. Parámetros de los potenciales para el Ar VIII y el Ar XVI.

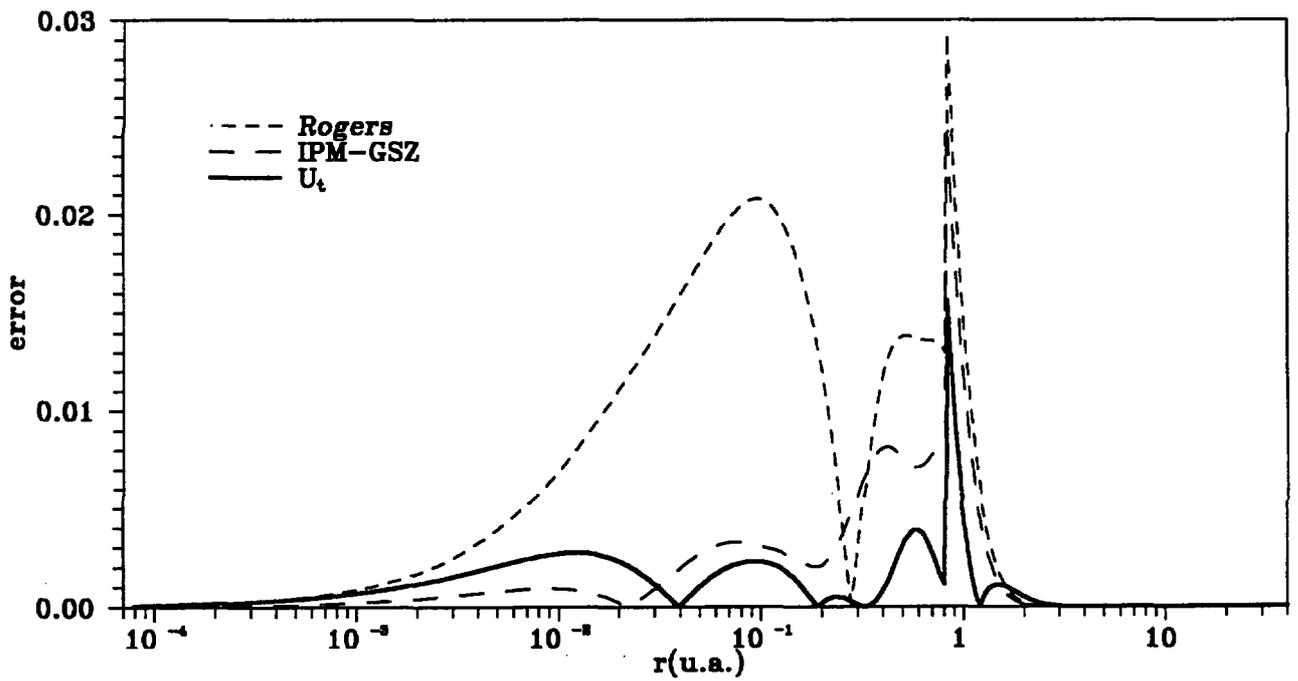


Figura 5a. Error del U_t , del GSZ y del de Rogers con respecto al de DAVID para el Ar VIII.

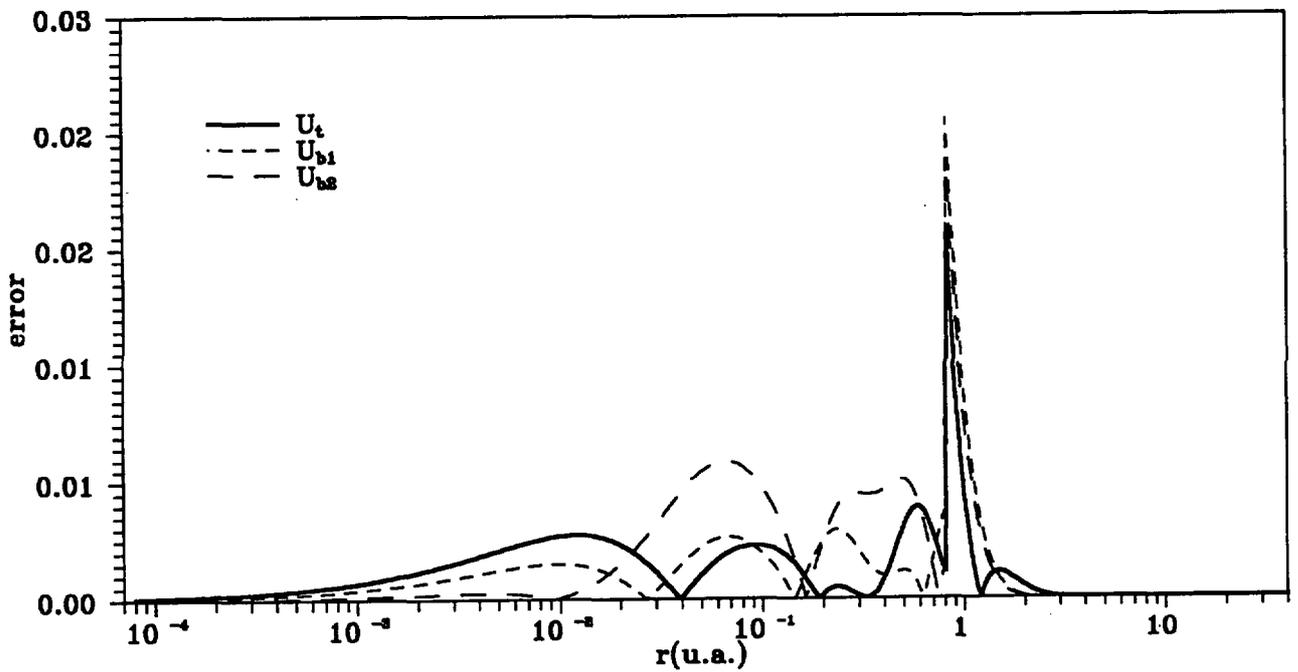


Figura 5b. Error de U_t , U_{b1} y U_{b2} con respecto al potencial de DAVID para el Ar VIII.

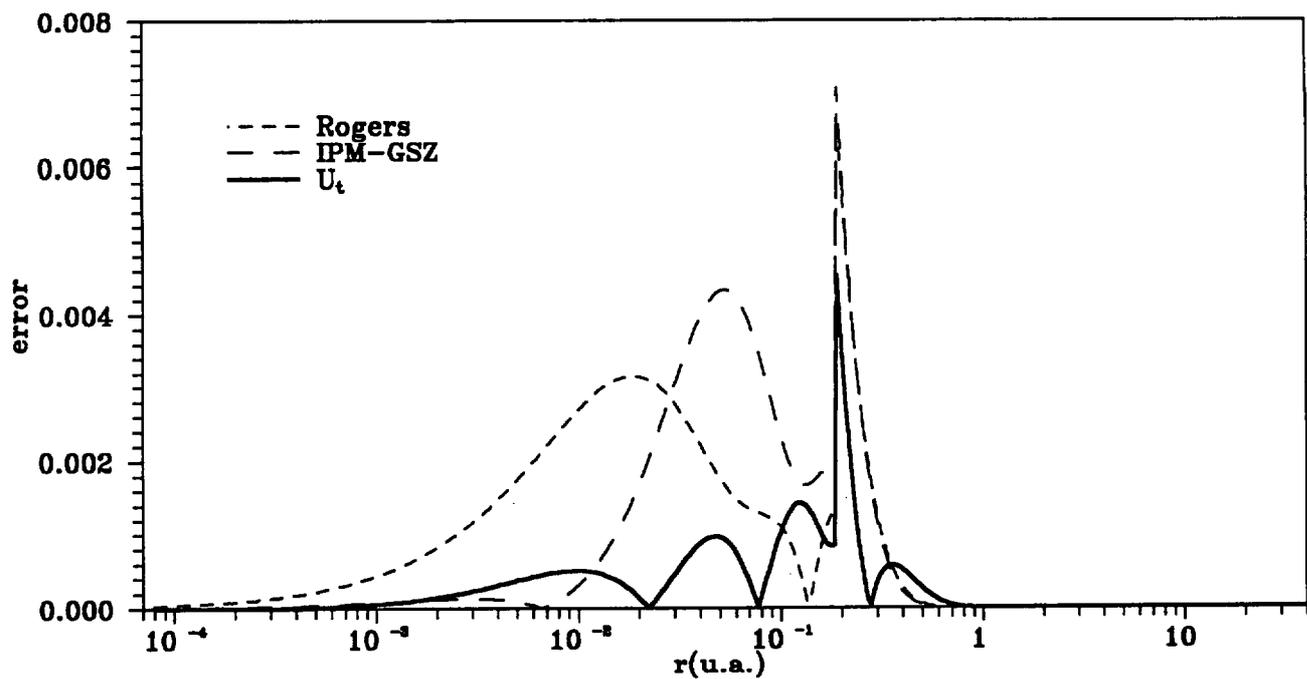


Figura 6a. Error del U_t , del GSZ y del de Rogers con respecto al de DAVID para el Ar XVI.

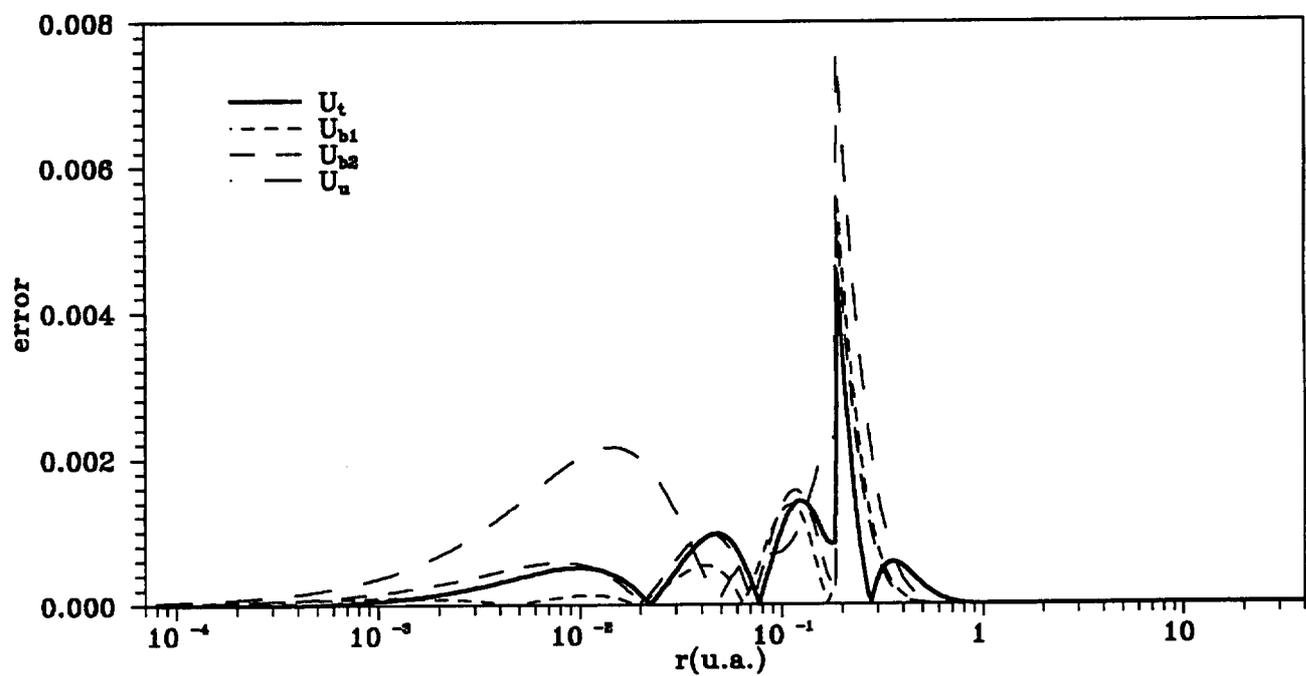


Figura 6b. Error de U_t , U_{b1} , U_{b2} y U_u con respecto al potencial de DAVID para el Ar XVI.

En las figuras 5 y 6 representamos el error relativo en función de r para el Ar VIII y para el Ar XVI, respectivamente. En todas ellas se observa un pico muy pronunciado entre 0.1 y 1 que es debido a que es justamente en ese intervalo de distancias donde el potencial autoconsistente tiene la discontinuidad originada por la corrección a grandes distancias. Pues bien, dejando aparte este máximo podemos observar en la figura 5a que para el Ar VIII el potencial triparamétrico tiene en todo el intervalo radial menor error relativo que el de Rogers y también menor que el GSZ a partir de las 0.05 u.a. Para distancias menores este último potencial tiene un error ligeramente menor que el U_t . En la figura 5b comparamos nuestros potenciales paramétricos y se observa que todos tienen un error relativo bastante similar, aunque ligeramente más alto para el U_{b2} . El potencial U_u no ha sido representado ya que este coincide prácticamente con U_{b2} (véase en la tabla XI el bajo valor que toma a_2). Para el Ar XVI se observan resultados parecidos en las figuras 6a y 6b. En esta última gráfica se puede observar que los errores del potencial triparamétrico y los dos biparamétricos son del mismo orden y que es ligeramente superior para el uniparamétrico. Además, en las gráficas 5a y 6a se observa que el error de U_t oscila más que el de los otros modelos entre unos máximos relativos y valores muy cercanos a cero. En particular, en la figura 6a, al prescindir del pico debido a la corrección de cola se observa que los errores de U_g y U_r se distribuyen en torno a un solo máximo, mientras que el error para U_t se agrupa en tres curvas en torno a sus respectivos máximos locales (relativos). Además, a favor de nuestro modelo podemos comprobar, utilizando los datos de la tabla XIII, que la suma de estos tres máximos locales es inferior a los errores de U_r y de U_g .

En las tablas siguientes se puede observar cómo los estimadores estadísticos son ligeramente menores para los potenciales propuestos en esta Tesis. Además, el pequeño valor de las varianzas nos indica que la diferencia entre el error relativo medio y el error relativo en todo

punto no es grande.

El hecho de que sean nuestros potenciales los de menor error relativo era previsible, pues tengamos en cuenta que comparamos con el potencial usado en el ajuste. Ahora bien, dado el pequeño error relativo que presentan todos los potenciales comparados, podremos llegar a la conclusión de que nuestros potenciales, el de GSZ y el de Rogers están bastante cercanos entre sí. Este hecho es una forma de validar nuestros potenciales, ya que los dos potenciales con los que se comparan han sido usados amplia y exitosamente en diversas aplicaciones.

U_a	δ_a	σ_a^2	r_m (u.a.)	$\max(d_a)$
U_r	0.0056	4.8×10^{-5}	0.8302	0.0293
			0.0961	0.0208
U_g	0.0017	9.4×10^{-6}	0.8302	0.0248
			0.4174	0.0081
			0.0092	0.0009
U_t	0.0011	2.4×10^{-6}	0.8302	0.0156
			0.5887	0.0039
			0.2378	0.0005
			0.0931	0.0023
			0.0126	0.0028
U_{b1}	0.0011	4.2×10^{-6}	0.8302	0.0206
			0.5035	0.0012
			0.2378	0.0029
			0.0681	0.0027
			0.0095	0.0015
U_{b2}	0.0014	5.9×10^{-6}	0.8302	0.0184
			0.4880	0.0051
			0.0660	0.0059

Tabla XII. Error medio, δ_a , varianza, σ_a^2 , y máximos locales del error relativo para los potenciales analíticos IPM-GSZ, U_g , de Rogers, U_r , y los propuestos en esta tesis en el caso del Ar VIII.

U_a	δ_a	σ_a^2	r_m (u. a.)	$\max(\delta_a)$
U_g	0.0007	1.7×10^{-6}	0.1911	0.0071
			0.0531	0.0043
U_r	0.0009	2.4×10^{-7}	0.1911	0.0067
			0.0189	0.0031
U_t	0.0003	2.4×10^{-7}	0.1911	0.0045
			0.1234	0.0014
			0.0483	0.0010
			0.0101	0.0005
U_{b1}	0.0002	3.8×10^{-7}	0.1911	0.0056
			0.1124	0.0014
			0.0426	0.0005
			0.0111	0.0001
U_{b2}	0.0003	3.5×10^{-7}	0.0012	0.0001
			0.1911	0.0052
			0.1159	0.0016
			0.0440	0.0010
U_u	0.0007	1.0×10^{-6}	0.0074	0.0006
			0.1911	0.0076
			0.0147	0.0022

Tabla XIII. Error medio, δ_a , varianza, σ_a^2 , y máximos locales del error relativo para los potenciales analíticos de Rogers, IPM-GSZ y los propuestos en esta tesis en el caso del Ar VIII.

4.- Autovalores, energías atómicas, autofunciones y densidades:

En la tablas XIV y XV mostramos la desviación de los autovalores calculados usando los potenciales analíticos propuestos en esta memoria (tal y como se explicó en el apartado quinto del capítulo anterior) con respecto a los autovalores autoconsistentes calculados con DAVID. Estos cálculos se han realizado para los orbitales $1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$ de diferentes iones de hierro y aluminio.

ion	orbital	\mathcal{E}_D	e_t	e_{b1}	e_{b2}	e_u
Fe II	1s	-257.2432	2.54	2.34	-2.60	-2.60
	2s	-30.7399	-0.35	-0.48	10.86	10.86
	2p	-26.6377	-2.13	-2.28	9.94	9.94
Fe IV	1s	-258.8177	1.91	1.76	-2.19	-2.19
	2s	-32.3880	0.63	-0.71	10.02	10.02
	2p	-28.2797	-1.00	-2.49	9.50	9.50
Fe VII	1s	-262.0010	1.69	1.70	-1.70	-1.70
	2s	-35.7043	-0.74	-0.73	8.58	8.58
	2p	-31.5909	-2.39	-2.38	8.39	8.39
Fe IX	1s	-263.4528	0.77	0.56	-1.14	-1.14
	2s	-37.1091	-0.22	-0.10	6.50	6.50
	2p	-33.0015	-1.50	-1.28	6.69	6.69
Fe XI	1s	-266.4887	0.57	0.56	-0.83	-0.83
	2s	-39.8807	-0.08	-0.10	4.87	4.87
	2p	-35.8153	-1.01	-1.03	5.11	5.11
Fe XIII	1s	-269.8236	0.35	0.34	-0.53	-0.53
	2s	-42.8863	-0.01	-0.01	3.07	3.07
	2p	-38.8735	-0.64	-0.63	3.31	3.31
Fe XV	1s	-273.5462	0.03	0.03	-0.75	-0.29
	2s	-46.1913	0.10	0.09	0.29	1.09
	2p	-42.2443	-0.10	-0.10	0.18	1.24

Tabla XIV. Comparación de los autovalores $1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$ calculados usando U_t , U_{b1} , U_{b2} y U_u con los de DAVID, \mathcal{E}_D (en u.a.), para iones de Fe. Las desviaciones, e_a , se expresan en tanto por ciento.

ion	orbital	\mathcal{E}_D	e_t	e_{b1}	e_{b2}	e_u
Fe XVII	1s	-277.5828	-0.09	-0.19	-0.20	0.40
	2s	-49.7979	-0.01	-0.25	-0.12	-0.48
	2p	-45.9167	0.07	0.13	0.15	-0.28
Fe XX	1s	-292.5760	-0.09	-0.10	-0.13	-0.18
	2s	-60.2044	0.06	-0.10	-0.06	-0.26
	2p	-57.1767	0.09	0.08	0.11	-0.15
Fe XXIII	1s	-309.3382	-0.07	-0.07	-0.09	-0.09
	2s	-71.3555	0.03	-0.03	0.05	0.05
	2p	-69.3635	0.09	0.09	0.14	0.14
Fe XXIV	1s	-315.1587	-0.02	0.01	-0.01	-0.32
	2s	-75.1887	-0.02	-0.11	-0.10	-0.32
	2p	-73.5175	-0.004	-0.11	-0.10	-0.51
Fe XXV	1s	-323.7491	0.01	0.01	0.01	-0.49
	2s	-79.9268	0.03	-0.11	-0.10	-0.86
	2p	-79.0329	0.05	-0.05	-0.05	-0.27

Tabla XIV. (continuación).

Tanto en esta tabla como en la siguiente la desviación viene dada por

$$e_a = \frac{|\mathcal{E}_D| - |\mathcal{E}_a|}{|\mathcal{E}_D|} 100 \quad (\text{IV.15})$$

donde \mathcal{E}_D y \mathcal{E}_a son, respectivamente, los autovalores de DAVID y el calculado con el potencial analítico correspondiente (U_t , U_{b1} , U_{b2} o U_u). Definiendo así la desviación podremos tener una idea sobre si el modelo analítico sobrestima (si el valor de la desviación es positivo) o subestima (si e_a es negativo) los autovalores con respecto a los autoconsistentes.

En estas tablas vemos cómo los autovalores obtenidos con los potenciales U_t y U_{b1} dan desviaciones del mismo orden. En cambio, hasta el Fe XVII (10 electrones) o el Al IV (10 electrones) los resultados proporcionados por U_{b2} o U_u no son competitivos con los obtenidos usando los otros dos potenciales analíticos.

ion	orbital	\mathcal{E}_{sc}	e_t	e_{b1}	e_{b2}	e_u
Al II	1s	-55.7189	2.28	2.27	-7.00	-1.32
	2s	-4.3835	-0.79	-0.79	-7.10	15.33
	2p	-3.0061	-3.34	-3.33	-14.38	22.73
Al IV	1s	-56.8800	-0.43	-1.22	-1.44	-0.45
	2s	-5.5060	0.29	0.14	0.27	0.52
	2p	-4.1294	0.47	1.29	1.22	1.80
Al VI	1s	-60.3384	-0.26	-0.55	-0.86	-0.40
	2s	-8.1300	0.25	-0.10	0.03	0.43
	2p	-6.8417	0.29	0.49	0.68	1.28
Al VIII	1s	-64.5089	-0.21	-0.25	-0.70	-0.36
	2s	-11.1210	0.25	-0.02	0.18	0.54
	2p	-9.9960	0.26	0.23	0.65	1.15
Al X	1s	-69.4240	-0.15	-0.15	-0.27	-0.36
	2s	-14.4522	0.08	0.08	0.16	0.11
	2p	-13.5688	0.19	0.19	0.40	0.33
Al XII	1s	-76.6188	0.02	-0.05	-0.06	-1.03
	2s	-18.4889	0.05	0.02	0.02	-0.29
	2p	-18.0732	0.07	-0.09	-0.10	-0.52

Tabla XV. Comparación de los autovalores $1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$ calculados usando U_t , U_{b1} , U_{b2} y U_u con los de DAVID, \mathcal{E}_{xc} (en u.a.), para iones de Al. Las desviaciones, e_i , se expresan en tanto por ciento.

En las tablas XIV y XV se observa como las desviaciones son, en general, menores para el autovalor $2s_{1/2}$ que para los otros dos, aunque la tendencia general es la disminución del valor absoluto de la desviación a medida que aumenta el grado de ionización, Z-N. En las

tablas anteriores, aunque la mayoría de los resultados corresponden a los estados fundamentales de los diferentes iones de hierro y aluminio, aparecen algunos autovalores asociados a estados excitados como el $2p_{1/2}$ en los iones de Fe XXIII, Fe XXIV, Fe XXV, Al X y Al XII o el $2s_{1/2}$ en el Fe XXV y en el Al XII. Estos autovalores de estado excitado juegan un papel importante en el cálculo de las fuerzas de oscilador de las transiciones espontáneas. En la siguiente tabla recogemos los autovalores correspondientes al orbital $4s_{1/2}$ de diferentes iones de hierro calculados con los potenciales U_t , U_{b1} , U_{b2} y U_u y los comparamos con los valores autoconsistentes obtenidos con el programa DAVID, con los obtenidos usando el potencial analítico de Rogers y con los valores experimentales de energías de ionización (Rogers, 1981).

ion	ϵ_t	ϵ_{b1}	ϵ_{b2}	ϵ_u	ϵ_D	ϵ_x	ϵ_R
Fe II	-0.615	-0.616	-0.432	-0.432	-0.617	-0.575	-0.560
Fe III	-1.025	-1.018	-0.793	-0.793	-1.020	-0.960	-0.940
Fe IV	-1.403	-1.482	-1.217	-1.217	-1.473	-1.405	-1.425
Fe VII	-3.103	-3.103	-2.783	-2.783	-3.094		-3.020
Fe IX	-4.176	-4.189	-3.997	-3.997	-4.162	-4.215	-4.275
Fe XI	-5.545	-5.545	-5.512	-5.390	-5.535	-5.560	-5.590
Fe XIII	-7.021	-7.021	-6.998	-6.923	-7.027	-7.125	-7.145
Fe XV	-8.633	-8.633	-8.625	-8.602	-8.638	-8.760	-8.650
Fe XVI	-9.483	-9.495	-9.494	-9.497	-9.480	-9.475	-9.480
Fe XVII	-10.376	-10.402	-10.398	-10.431	-10.383		-10.430
Fe XX	13.589	-13.606	-13.604	-13.613	-13.596		-13.695
Fe XXIII	17.155	-17.155	-17.154	-17.154	-17.238		
Fe XXIV	18.414	-18.419	-18.418	-18.435	-18.411		
Fe XXV	19.781	-19.782	-19.782	-19.797	-19.783		

Tabla XVI. Comparación de los autovalores $4s_{1/2}$ (en u.a.) calculados usando U_t , U_{b1} , U_{b2} , U_u con los autoconsistentes obtenidos con DAVID, ϵ_D , con los obtenidos por Rogers, ϵ_R , y con los experimentales, ϵ_x .

Estos autovalores de la tabla anterior corresponden a estados excitados cuando el grado de ionización es mayor o igual a la del Fe IX. En ella podemos ver que los valores obtenidos con los potenciales U_t y U_{b1} son del orden de los que proporciona el programa DAVID para cualquier número de electrones, y nuevamente se observa que los potenciales U_{b2} y U_u no proporcionan unos resultados que sean competitivos con los anteriores hasta que el número de electrones no es menor de 12 u 11. Los parámetros del potencial de Rogers se obtienen imponiendo que la diferencia de los ϵ_R calculados frente a los correspondientes valores experimentales sea mínima. Esta es una de las razones que explica el por qué generalmente los ϵ_R están ligeramente más cerca de los ϵ_x que el resto de los autovalores.

N	E_t	E_{b1}	E_{b2}	E_u	E_K	E_D	E_{HF}
25	-1269.97	-1269.99	-1244.96	-1244.96	-1268.32	-1270.19	-1270.67
24	-1268.91	-1268.83	-1252.93	-1252.93	-1267.73	-1269.06	-1270.18
23	-1267.04	-1267.10	-1257.70	-1257.70	-1266.79	-1267.19	-1269.14
20	-1256.67	-1256.67	-1254.67	-1254.67	-1258.69	-1256.82	-1260.83
18	-1249.90	-1249.91	-1249.20	-1249.20	-1248.82	-1249.98	-1250.76
16	-1231.61	-1231.60	-1231.09	-1231.35	-1232.64	-1231.66	-1232.65
14	-1208.86	-1208.86	-1208.68	-1208.81	-1209.98	-1208.89	-1210.02
12	-1181.26	-1181.26	-1181.24	-1181.25	-1182.59	-1181.26	-1182.49
11	-1164.43	-1164.43	-1164.42	-1164.43		-1164.43	-1165.85
10	-1146.44	-1146.43	-1146.43	-1146.44		-1146.44	-1147.89
7	-996.14	-996.13	-996.13	-996.14		-996.14	-998.14
4	-810.46	-810.46	-810.46	-810.46		-810.46	-812.16
3	-738.75	-738.75	-738.75	-738.74	-740.80	-738.75	-740.73
2	-663.86	-663.86	-663.86	-663.85	-665.61	-663.86	-665.55

Tabla XVII. Energías atómicas (en u.a.) para iones de Fe en estado fundamental, calculadas con U_t , U_{b1} , U_{b2} , U_u , así como las obtenidas por Klapisch, E_K , las obtenidas con DAVID, E_D , y las de HF, E_{HF} .

En las tablas XVII y XVIII mostramos las energías atómicas para los estados fundamentales de diversos iones de hierro y aluminio. En estas tablas E_t , E_{b1} , E_{b2} y E_u representan las energías obtenidas a partir de la expresión (III.47) del capítulo anterior cuando los autovalores y autofunciones de los orbitales ocupados del ion utilizados son soluciones de ecuaciones de Dirac que incluyen los potenciales analíticos U_t , U_{b1} , U_{b2} y U_u , respectivamente. E_D es la energía atómica que proporciona el cálculo relativista autoconsistente realizado por el programa DAVID. E_{HF} son las energías relativistas autoconsistentes obtenidas por Fraga *et al.* (1979) siguiendo un método de Hartree-Fock corregido. Por último, E_K fue calculada para diversos iones de hierro por Klapisch *et al.* (1977), utilizando el programa RELAC, que es una versión relativista del método del potencial paramétrico de Klapisch (programa MAPPAC) descrito en el capítulo segundo. Estos últimos valores contienen la contribución de Breit, debida a considerar la interacción dipolar magnética, que representa alrededor de 0.5 u.a. para el estado fundamental de los iones de hierro. Los valores E_{HF} también incluyen dicha corrección.

N	E_t	E_{b1}	E_{b2}	E_u	E_D	E_{HF}
12	-241.72	-241.72	-241.07	-241.63	-241.77	-242.08
10	-239.99	-239.97	-239.97	-239.95	-239.99	-240.41
8	-229.74	-229.73	-229.73	-229.72	-229.74	-230.46
6	-213.77	-213.77	-213.77	-213.76	-213.77	-214.65
4	-191.26	-191.26	-191.26	-191.26	-191.26	-192.04
2	-160.49	-160.49	-160.49	-160.48	-160.49	-161.31

Tabla XVIII. Energías atómicas (en u.a.) para iones de Al en estado fundamental calculadas con U_t , U_{b1} , U_{b2} , U_u , así como las obtenidas por Klapisch, E_K , las obtenidas con DAVID, E_D , y las de HF, E_{HF} .

En las dos tablas anteriores vemos como los valores de las energías calculadas por diversos métodos para un estado fundamental de un mismo ion están en general muy próximos. Como es lógico, las energías calculadas con los potenciales estudiados en esta tesis son más cercanas a las E_D , pues recordemos que el potencial proporcionado por DAVID es el que hemos utilizado en el cálculo de los parámetros de los cuatro potenciales analíticos. Además de apreciarse que las energías atómicas son bastante menos sensibles al cambio de potencial analítico de lo que lo eran los autovalores, se observa que los errores cometidos en el cálculo de las energías totales son considerablemente más pequeños que el error en el cálculo de dichos autovalores. Así, tanto para el hierro como para el aluminio los errores relativos máximos con respecto a E_D que se cometen son para los átomos una sola vez ionizados, y éstos son para el Fe II y el Al II del orden de 0.02 % cuando se usa U_t o U_{b1} , del orden de 0.3% en el Al II y del 2% para el Fe II cuando se usan los potenciales U_{b2} y U_u . La disminución del error cometido con el aumento de la ionicidad se muestra de manera clara en la siguiente tabla en la que relacionamos las energías totales E_D , E_t , E_{b1} , E_{b2} y E_u para diversos iones como potasio (o sea, con configuración electrónica de K en estado fundamental y diferente carga nuclear).

Z	E_D	E_t	E_{b1}	E_{b2}	E_u
25	-1145.01	-1144.90	-1144.90	-1143.03	-1143.03
45	-4320.18	-4320.13	-4320.13	-4319.56	-4319.56
65	-9769.26	-9769.21	-9769.22	-9768.73	-9768.73
85	-17937.03	-17936.99	-17936.98	-17936.42	-17936.42

Tabla XIX. Energías atómicas (en u.a.) para potasioides en estado fundamental calculadas con U_t , U_{b1} , U_{b2} , U_u ; así como las obtenidas con DAVID, E_D .

Los parámetros óptimos de los potenciales analíticos con los que hemos calculado las energías de la tabla anterior son :

Z	a_1	a_2	a_3	$\delta(\%)$
25	3.1228	0.00001	0.8498	0.49
	3.1194	-----	0.8495	0.49
	3.7428	-0.00005	-----	1.38
	3.7427	-----	-----	1.38
45	6.6990	0.12597	0.8984	0.15
	6.8243	-----	0.9000	0.15
	8.5521	-0.00002	-----	0.37
	8.5521	-----	-----	0.37
65	10.5176	0.00009	0.9083	0.09
	10.5086	-----	0.9081	0.09
	13.5634	-0.00015	-----	0.21
	13.5634	-----	-----	0.21
85	14.1935	0.00009	0.9046	0.07
	14.1936	-----	0.9046	0.07
	19.1957	-0.02323	-----	0.16
	19.1718	-----	-----	0.16

Tabla XX. Parámetros óptimos de los potenciales analíticos de algunos miembros de la serie isoelectrónica del potasio.

En la tabla XIX se observa, como decíamos, esa disminución del error relativo con el aumento de la ionicidad, disminución que es mayor cuando se pasa de una carga nuclear de 25 a una de 45 (disminuye en un factor de 10 para U_t y U_{b1} y en 20 para los otros dos) que cuando pasamos de $Z=45$ a 65 o de este valor a 85 (disminuye en un factor entre 2 y 3 en ambos pasos y para todos los potenciales analíticos). O sea, la disminución del error es cada vez menor conforme aumenta la ionicidad. En esta tabla también podemos ver que el error relativo cometido cuando se usa el potencial tripamétrico es del mismo orden que cuando se usa U_{b1} , y que el error cometido con el otro biparamétrico es igual al del

uniparamétrico. Este error da un valor que es aproximadamente diez veces mayor que el anterior. En el cálculo de los autovalores de los iones pertenecientes a la serie isoelectrónica del potasio los errores son mayores que los de las energías totales aunque la tendencia es similar. Los potenciales U_t y U_{b1} sobrestiman, con respecto a los de DAVID, los autovalores correspondientes a un número cuántico principal, n , impar, mientras que cuando n es par hay una subestimación de éstos. Cuando se usa U_{b2} o U_u obtenemos autovalores por debajo de los autoconsistentes de DAVID si n es menor o igual que 2, y por encima cuando n es mayor que 2.

El comportamiento de esta familia de potenciales analíticos en el cálculo de las autofunciones es similar al mostrado en el cálculo de las energías. O sea, en general, las autofunciones proporcionadas por U_t y U_{b1} están muy próximas. Lo mismo sucede con las proporcionadas por U_{b2} y U_u . Y cuando el número de electrones es menor que 12 u 11 las autofunciones proporcionadas por los cuatro potenciales son bastante parecidas.

Con el fin de hacernos una idea sobre el error que se comete en la obtención de las autofunciones calculamos las densidades radiales de carga con los cuatro potenciales analíticos. La densidad de carga radial viene definida por

$$n(r) = \sum_k \nu_k \left(A_k^2(r) + B_k^2(r) \right) = 4 \pi r^2 \rho(r) \quad (\text{IV.16})$$

Aquí se suma sobre los orbitales del ion, y donde ν_k , A_k y B_k son, respectivamente, el número de ocupación y las partes radiales de las componentes mayor y menor del orbital k (ver la expresión (III.52)). La densidad, ρ , está definida en la expresión (III.38).

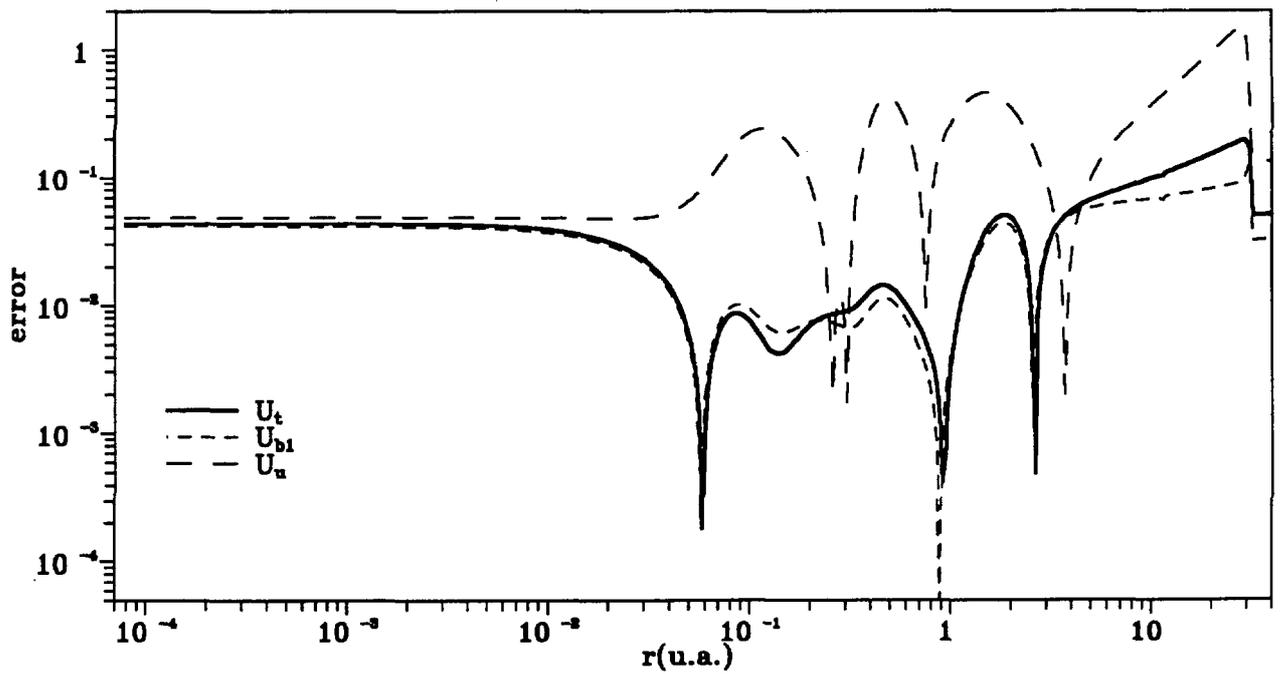


Figura 7a. Error de las densidades de carga radial obtenidas con los potenciales analíticos con respecto a la de DAVID para el Fe II.

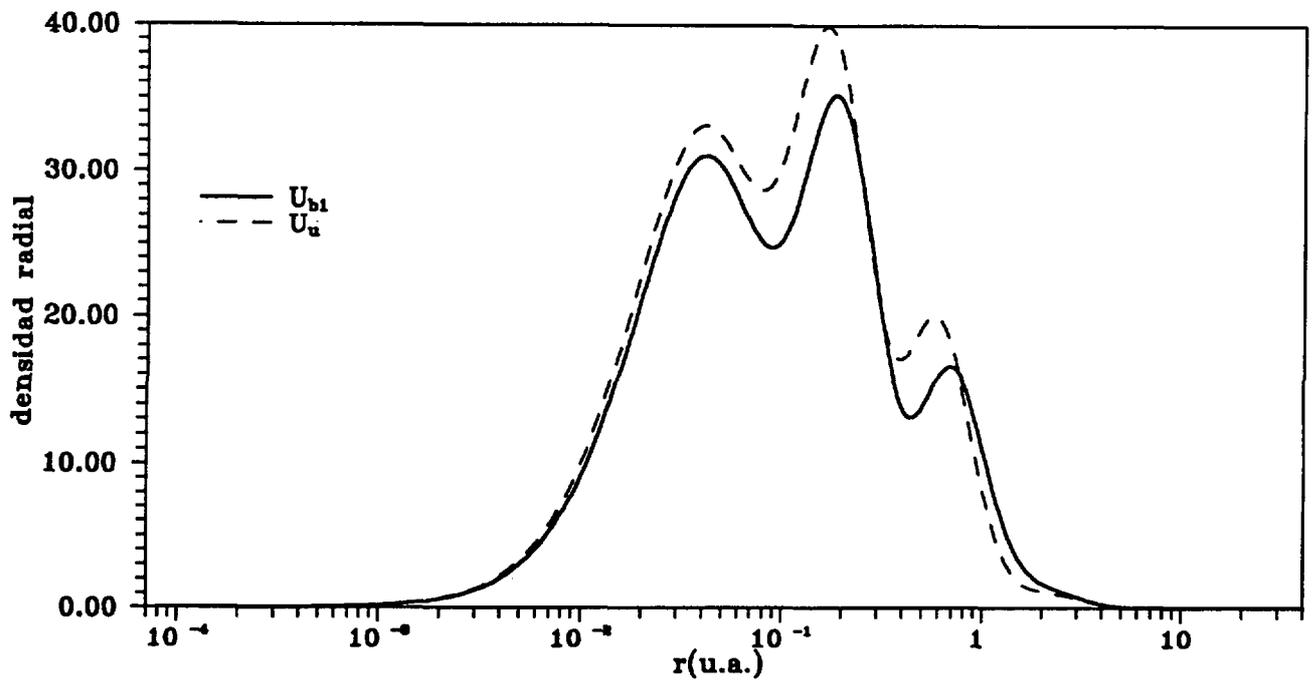


Figura 7b. Densidades de carga radial obtenidas con U_{b1} y U_u para el Fe II.

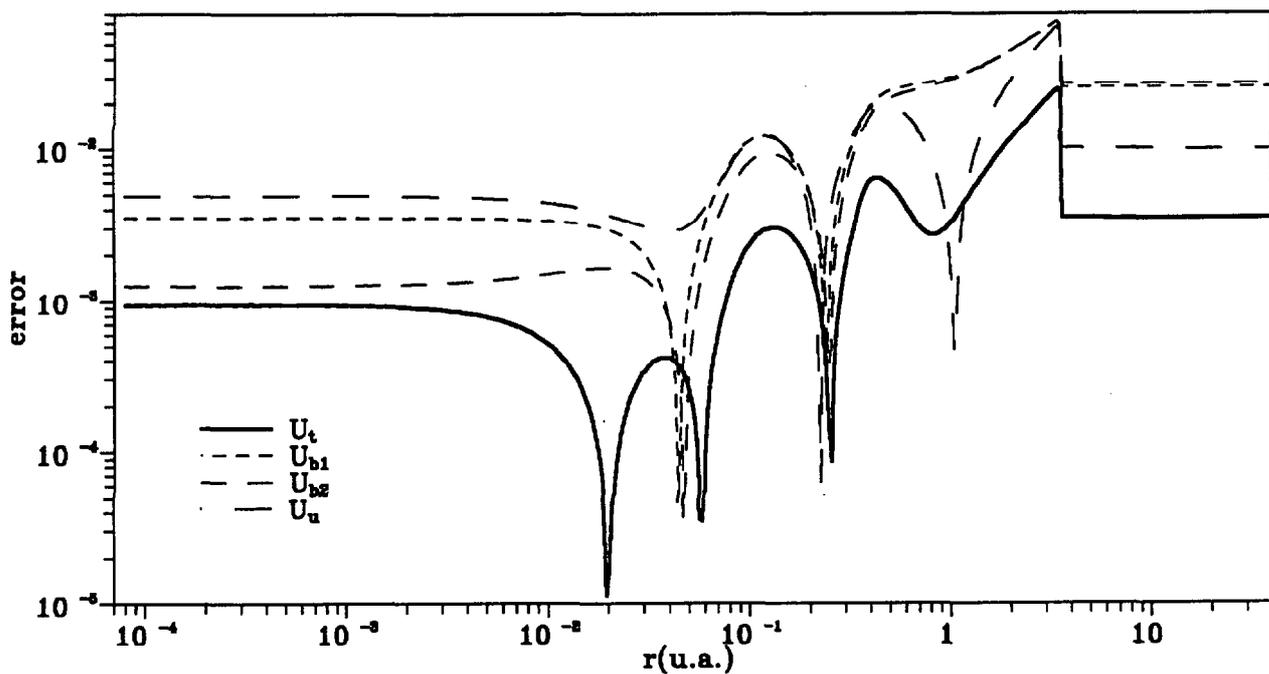


Figura 8. Error de las densidades de carga radial obtenidas con los potenciales analíticos con respecto a la de DAVID para el Fe XVII.

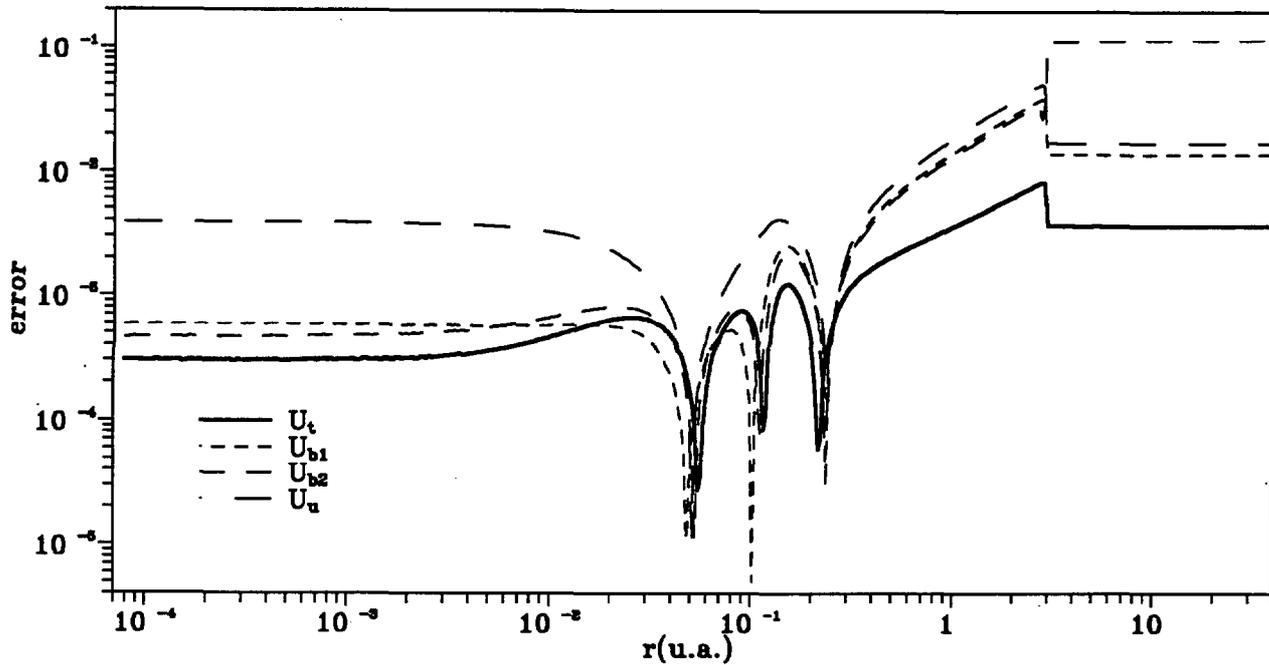


Figura 9. Error de las densidades de carga radial obtenida con los potenciales analíticos con respecto a la de DAVID para el Fe XXIV.

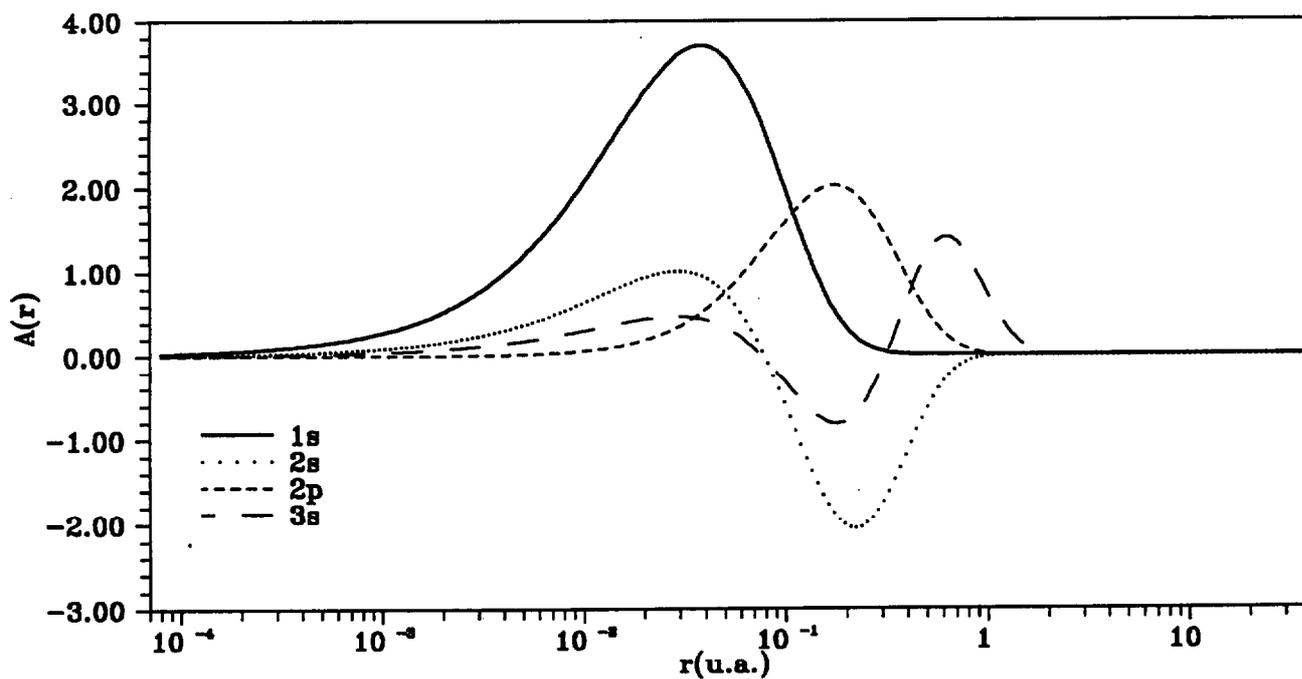


Figura 10a. Partes radiales de las componentes mayores de los orbitales del Fe XVI en estado fundamental obtenidas con U_{b2} .

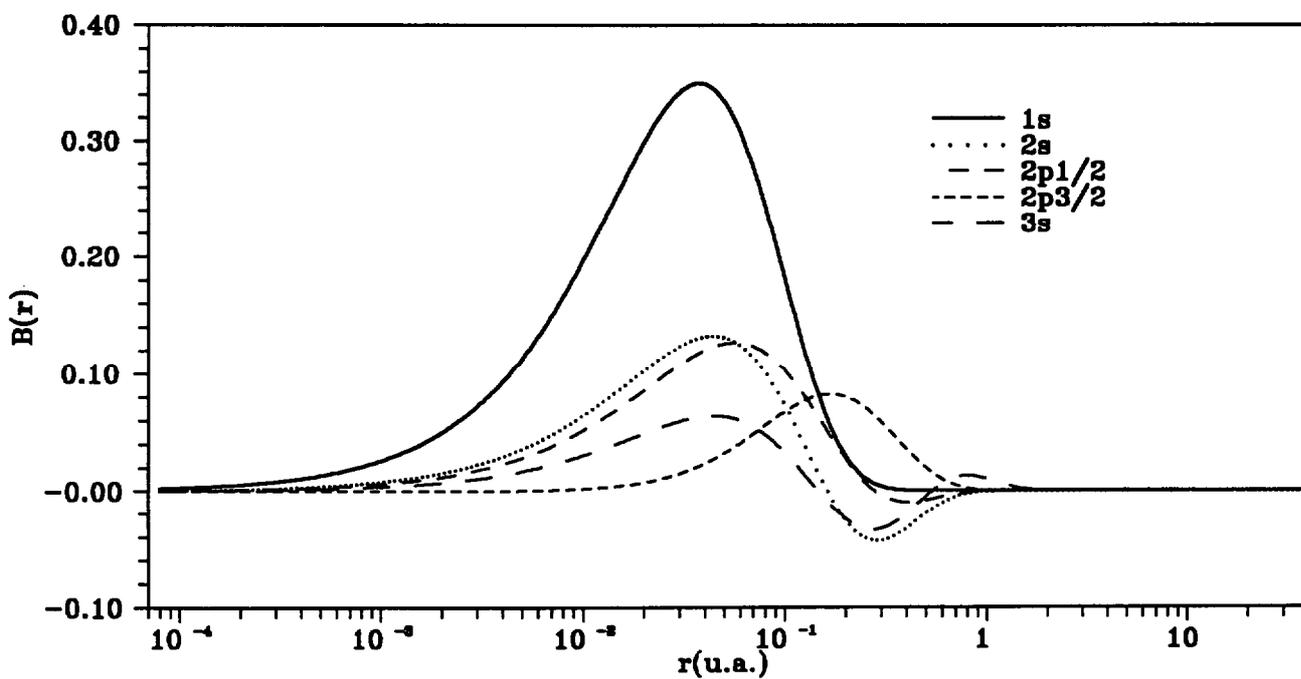


Figura 10b. Partes radiales de las componentes menores de los orbitales del Fe XVI en estado fundamental obtenidas con U_{b2} .

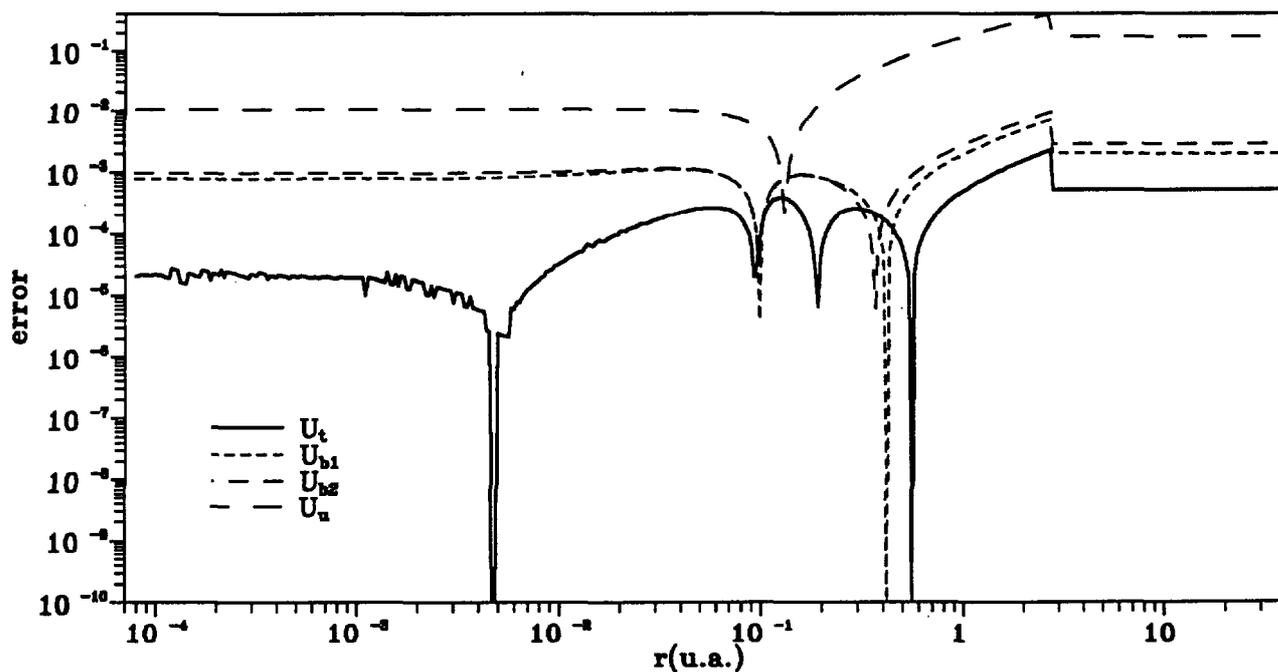


Figura 11a. Error de las densidades de carga radial obtenidas con los cuatro potenciales analíticos con respecto a la de DAVID para el Al XII.

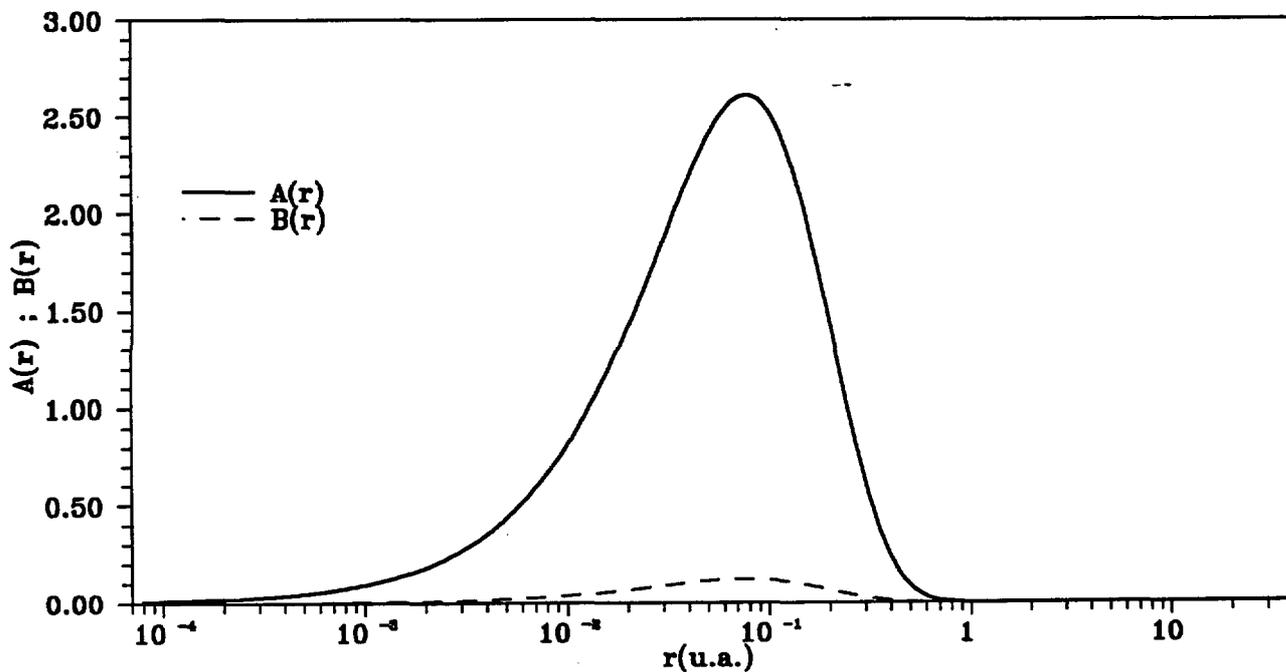


Figura 11b. Parte radial de las componentes mayor y menor del orbital 1s del Al XII en estado fundamental obtenidas con U_t .

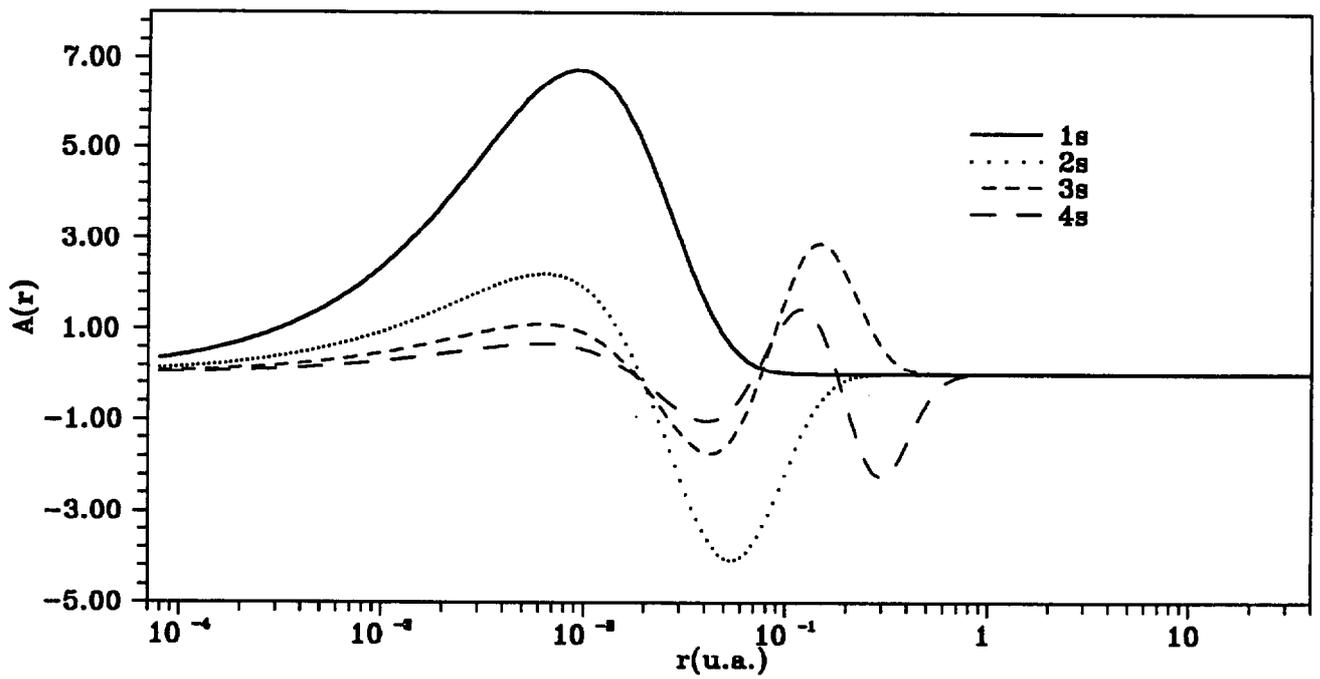


Figura 12a. Partes radiales de las componentes mayores de los orbitales s del At como K en estado fundamental obtenidas con U_{b1} .

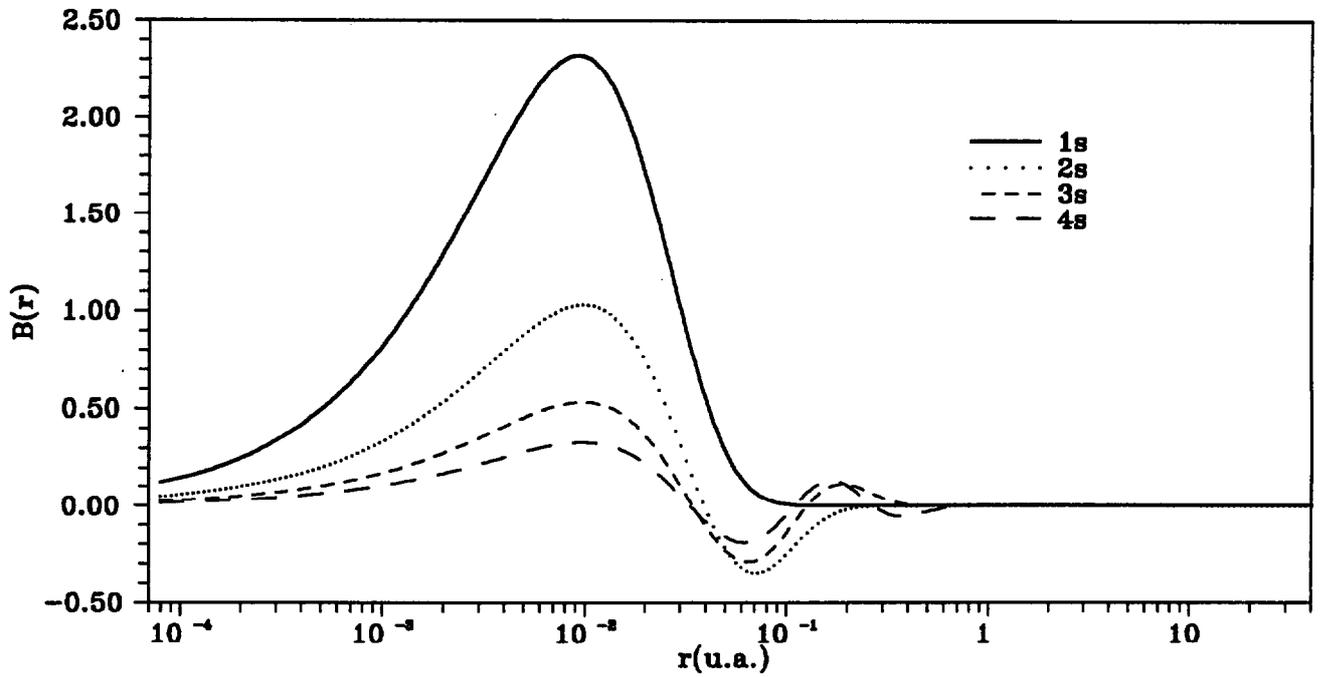


Figura 12b. Partes radiales de las componentes menores de los orbitales s del At como K en estado fundamental obtenidas con U_{b1} .

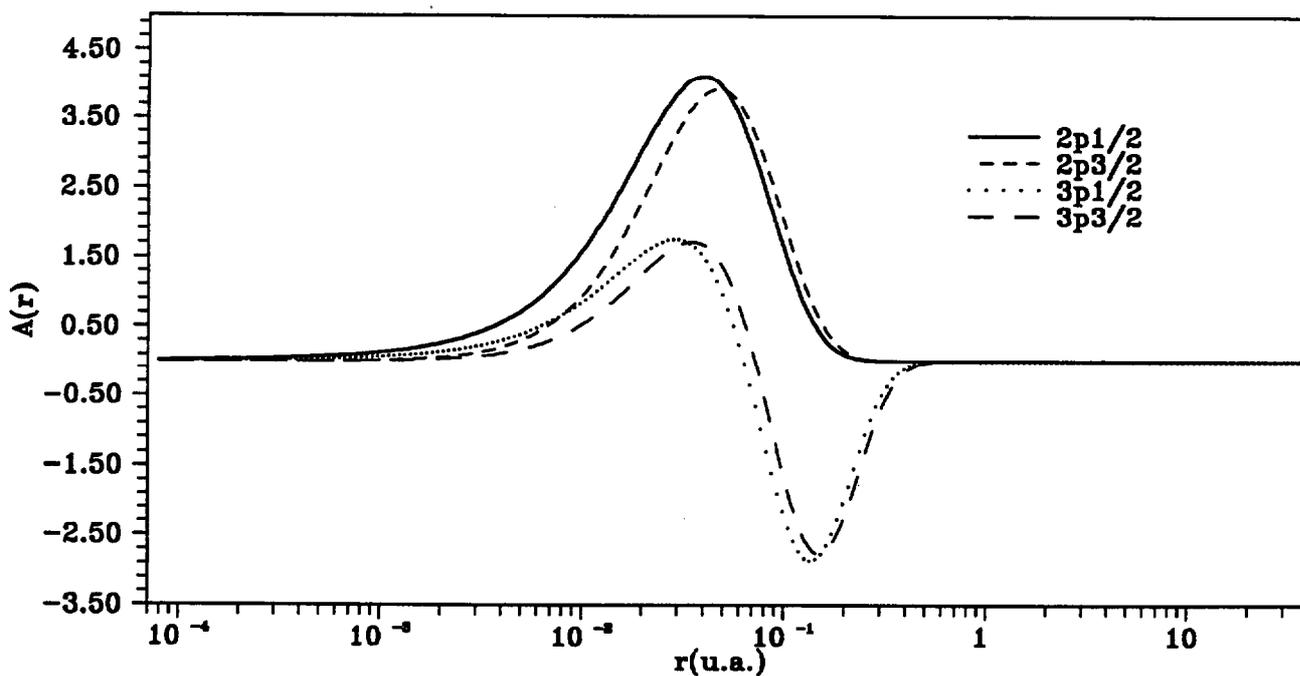


Figura 12c. Partes radiales de las componentes mayores de los orbitales p del At como K en estado fundamental obtenidas con U_{b1} .

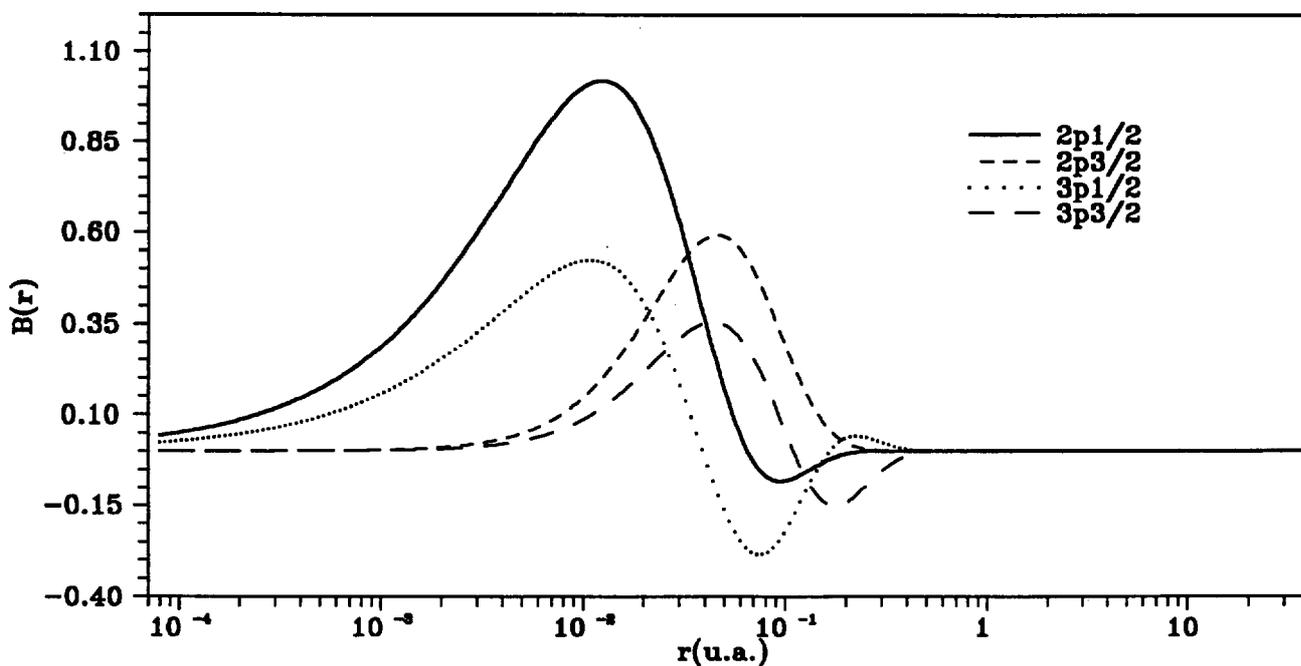


Figura 12d. Partes radiales de las componentes menores de los orbitales p del At como K en estado fundamental obtenidas con U_{b1} .

En la figura 7a representamos el error relativo con respecto al modelo autoconsistente de DAVID cometido en el cálculo de la densidad radial del hierro una sola vez ionizado, para los cuatro potenciales analíticos. En esta figura se puede ver que el error más alto es el cometido con el potencial U_u (que coincide con U_{b2}), con un error medio en torno al 18%. En esta misma figura también podemos ver cómo los errores de $n(r)$ cuando se usa U_t o U_{b1} , son del mismo orden (el error medio está entre un 3% - 4%). En la figura 7b representamos las densidades radiales proporcionadas por U_{b1} y U_u para el Fe II. En ellas se distinguen perfectamente los tres picos que corresponde a las tres capas presentes en el Fe II. Las $n(r)$ obtenidas con DAVID y U_t no han sido representadas ya que no se distinguen de la calculada con U_{b1} . En las figuras 8 y 9 representamos el error de $n(r)$ para los diferentes potenciales analíticos para el caso de los iones de hierro como sodio y como litio. En estas gráficas se puede observar cómo todas las densidades están muy próximas, sobre todo entre 0.01 y 1 u.a. El error medio nunca supera el 3%.

En las figuras 10a y b mostramos las partes radiales de las componente mayor y menor, $A(r)$ y $B(r)$, de los orbitales que conforman el Fe XVI cuando se usa U_{b1} como potencial. El error relativo medio es inferior al 1%.

Comportamientos similares a éstos se observan con otros iones. Así, a modo de ejemplo, en las figuras 11a podemos ver el error relativo de las densidades radiales calculadas con los cuatro potenciales analíticos en el caso del aluminio como helio, con un error medio del 0.7% para el potencial uniparamétrico e inferior al 0.2% para los otros tres. En la figura 11b representamos $A(r)$ y $B(r)$ del orbital 1s calculadas con U_t para este mismo ion de aluminio. Por último, en las figuras 12a, b, c y d podemos ver $A(r)$ y $B(r)$ para todos los orbitales ocupados del Astatato como potasio en estado fundamental cuando el

potencial usado es el biparamétrico U_{b1} . Para todos estos orbitales el error relativo medio cometido es siempre inferior al 0.1%. Además en estas últimas representaciones se puede observar como el número de nodos es correcto.

5.- Propuesta de un potencial analítico para iones con $N \leq 26$:

Como ya indicábamos en el primer capítulo, empezamos esta Tesis con el objetivo de estudiar y proponer un potencial analítico para el cálculo de autovalores, autofunciones, energías y fuerzas de oscilador de átomos ionizados como los que aparecen en los plasmas densos y calientes. Pues bien, después de realizar un gran número de cálculos (que en su mayoría corresponden a iones con no más de 26 electrones) dirigidos al estudio de una familia de potenciales analíticos, observamos que, independientemente de cual sea la naturaleza del átomo, los errores cometidos en los cálculos de autovalores, energías y autofunciones disminuyen considerablemente con el aumento de la ionicidad para todos los miembros de la familia de potenciales, o sea U_t , U_{b1} , U_{b2} y U_u . Además, de todos estos cálculos se desprende un comportamiento diferente de estos potenciales según sea el número de electrones. Esto ha sido mostrado en los apartados anteriores de este capítulo, fundamentalmente, para iones de hierro y aluminio. Así, el potencial U_{b1} da unos errores similares a los del triparamétrico, U_t , en todos los casos. Los potenciales analíticos U_{b2} y U_u no empiezan a proporcionar resultados competitivos con los obtenidos cuando se usan los otros dos potenciales hasta que el número de electrones no sea inferior a 12 u 11. Así, detectamos un comportamiento óptimo para el potencial uniparamétrico cuando el N del ion está comprendido entre los siete y cuatro electrones.

De todo esto se desprende que, en realidad, no es necesario utilizar el potencial triparamétrico para la resolución de los átomos ionizados, ya que, según sea el número de electrones del ion objeto de estudio siempre podremos usar un potencial biparamétrico o incluso un uniparamétrico que proporcione unos resultados con un error del orden de los obtenidos cuando se usa U_t .

A partir de los argumentos anteriores proponemos el siguiente potencial analítico para el cálculo de átomos ionizados :

$$U(\vec{a}; r) = \begin{cases} U_{b_1}(r) & \text{si } N \geq 12 \\ U_{b_2}(r) & \text{si } 8 \leq N \leq 11 \text{ ó } N = 2,3 \\ U_u(r) & \text{si } 4 \leq N \leq 7 \end{cases} \quad (\text{IV.17})$$

En realidad, basándonos en lo argumentado anteriormente, podríamos haber elegido el potencial U_{b_1} para cualquier N . En cambio, nosotros preferimos usarlo sólo cuando es absolutamente necesario, o sea, cuando el error cometido con los otros dos, U_{b_2} y U_u , empieza a ser grande comparado con el cometido cuando se usa U_{b_1} . Las razones en las que nos basamos son varias. Una de ellas es que U_{b_2} tiene un comportamiento en las regiones próximas al núcleo que está más de acuerdo con el comportamiento físicamente conocido que U_{b_1} (estos comportamientos vienen dados, respectivamente, por las expresiones (III.13) y (III.28)). Por otro lado, y según veremos en el próximo capítulo, U_{b_2} y U_u nos llevan a expresiones de magnitudes físicas más fácilmente integrables que a las que nos conduce U_{b_1} . Esto puede ser una ventaja en futuras aplicaciones de estos potenciales a la búsqueda de aproximaciones analíticas de otras magnitudes físicas, como energías, susceptibilidades atómicas, polarizabilidades, secciones eficaces, etc.

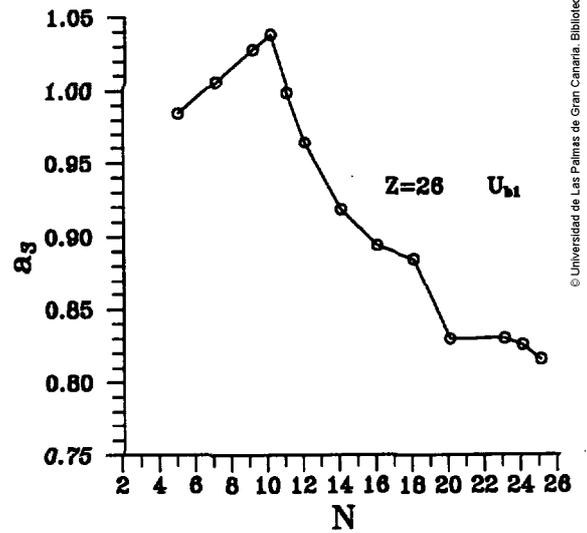
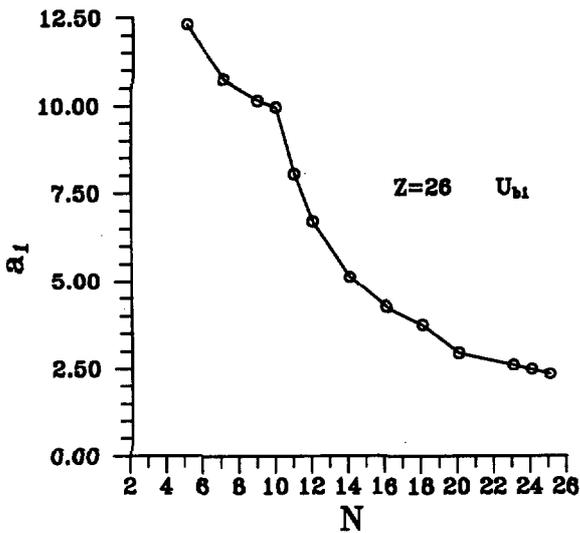
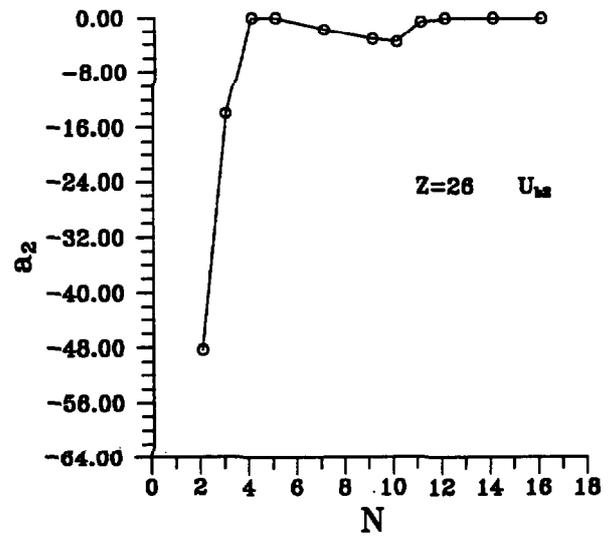
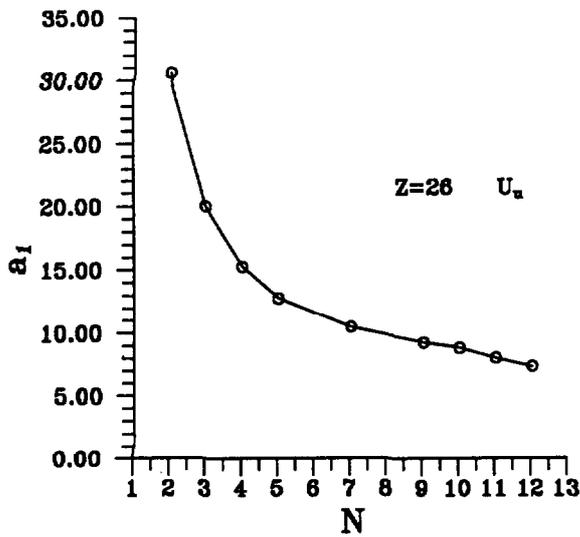


Figura 13. Parámetros del potencial (17) en función del número de electrones para los iones de hierro. De izquierda a derecha y de arriba abajo representamos: a_1 del uniparamétrico, a_2 del biparamétrico U_{b2} y por último, a_1 y a_3 del biparamétrico U_{b1} , frente a N .

Con el objeto de que este potencial sea lo más fácilmente utilizable posible sería deseable expresar los parámetros del potencial (IV.17) en función de cantidades que identifiquen a cada ion, como su carga nuclear y el número de electrones.

Tal y como se puede observar en la figura 13, no parece que exista una correlación entre los parámetros y el número de electrones cuando la carga nuclear permanece constante. Examinando estas gráficas podemos observar que cuando representamos el parámetro a_2 de U_{b2} frente a N se aprecian dos mínimos relativos uno para 2 electrones y otro para 10. Pues bien, este comportamiento que se repite también para otros iones diferentes a los de hierro, aventura una posible relación entre el parámetro a_2 y la estructura de capas, ya que es para $N = 2$ y 10 donde se cierran las capas K ($1s^2$) y L ($2s^2 2p^6$), respectivamente.

Siguiendo con el intento de encontrar una correlación de los parámetros en función de las cantidades que identifican a cada ion, hemos observado que si mantenemos constante la configuración electrónica y variamos la carga nuclear, es relativamente sencillo expresar los parámetros del potencial (IV.17) en función de Z .

Así, por ejemplo, para los sodioides, en estado fundamental (o sea, para una configuración electrónica dada por $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) los parámetros optimizados del potencial analítico U_{b2} se ajustan a los siguientes polinomios de cuarto grado en Z

$$a_1 = -1.4743 \cdot 10^{-6} Z^4 + 3.0250 \cdot 10^{-4} Z^3 - 2.2855 \cdot 10^{-2} Z^2 + 1.2232 Z - 12.6351 \quad (IV.18)$$

$$a_1 + a_2 = -1.6188 \cdot 10^{-7} Z^4 + 5.5255 \cdot 10^{-5} Z^3 - 4.6446 \cdot 10^{-3} Z^2 + 0.5263 Z - 3.4686 \quad (\text{IV.19})$$

estas fórmulas fueron obtenidas usando resultados de iones de la serie isoelectrónica del sodio con una carga nuclear comprendida entre 20 y 92.

También para los litioides (con una configuración $1s^2 2s^1$) obtenemos un ajuste similar de los parámetros de U_{b2} , usando datos con $8 \leq Z \leq 92$.

$$a_1 = 8.8147 \cdot 10^{-7} Z^4 - 7.2732 \cdot 10^{-5} Z^3 + 5.5550 \cdot 10^{-3} Z^2 + 1.2473 Z - 0.4002 \quad (\text{IV.20})$$

$$a_2 = -6.7607 \cdot 10^{-7} Z^4 + 5.6646 \cdot 10^{-5} Z^3 - 4.4070 \cdot 10^{-3} Z^2 - 0.5851 Z + 0.1696 \quad (\text{IV.21})$$

Finalmente, la tabla XXI muestra los parámetros del potencial (IV.17) para los iones en estado fundamental con un número de electrones comprendido entre 2 y 26. O sea, esta tabla nos da el potencial de todos los iones entre los de la serie isoelectrónica del hierro y los helioides, ambos inclusive. Los parámetros de estos potenciales han sido ajustados a los siguientes polinomios en Z

$$a_k = c_{1k} Z^4 + c_{2k} Z^3 + c_{3k} Z^2 + c_{4k} Z + c_{5k} \quad (k = 1, 2, 3) \quad (\text{IV.22})$$

estas expresiones han sido obtenidas usando resultados de iones con Z en el rango de $Z_1 \leq Z \leq 95$. Fuera de estos intervalos, (IV.22) ha de usarse con precaución.

N	a_k	c_{1k}	c_{2k}	c_{3k}	c_{4k}	c_{5k}	Z_1
26	a_1	-5.641-8	1.374-5	-1.235-3	2.292-1	-3.0501	30
	a_3	-2.044-8	5.831-6	-6.274-4	3.028-2	3.813-1	
25	a_1	-4.956-8	1.192-5	-1.053-3	2.188-1	-2.7512	30
	a_3	-1.731-8	4.951-6	-5.362-4	2.613-2	4.449-1	
24	a_1	-3.946-8	9.567-6	-8.475-4	2.084-1	-2.4687	30
	a_3	-1.481-8	4.255-6	-4.645-4	2.287-2	4.937-1	
23	a_1	-3.370-8	8.034-6	-7.036-4	2.001-1	-2.2146	30
	a_3	-1.297-8	3.732-6	-4.096-4	2.033-2	-5.306-1	
22	a_1	-3.375-8	8.058-6	-7.075-4	1.978-1	-2.0438	30
	a_3	-1.133-8	3.268-6	-3.608-4	1.807-2	5.629-1	
21	a_1	-3.635-8	8.797-6	-7.819-4	1.984-1	-1.9159	30
	a_3	-1.026-8	2.954-6	-3.268-4	1.642-2	5.855-1	
20	a_1	-2.892-8	7.284-6	-6.772-4	1.931-1	-1.7213	25
	a_3	-1.571-8	4.357-6	-4.553-4	2.133-2	5.134-1	
19	a_1	-3.331-8	7.740-6	-6.509-4	2.077-1	-1.7745	25
	a_3	-1.282-8	3.553-6	-3.733-4	1.761-2	5.932-1	
18	a_1	-3.786-8	7.948-6	-5.797-4	2.262-1	-1.8589	25
	a_3	-1.010-8	2.802-6	-2.971-4	1.417-2	6.724-1	
17	a_1	-4.129-8	8.916-6	-6.390-4	2.360-1	-1.8549	25
	a_3	-9.814-9	2.711-6	-2.865-4	1.362-2	6.845-1	
16	a_1	-3.622-8	8.333-6	-5.988-4	2.465-1	-1.8629	25
	a_3	-9.356-9	2.588-6	-2.739-4	1.303-2	6.990-1	

Tabla XXI. Coeficientes del ajuste (22) de los parámetros del potencial (IV.17).

N	a_k	c_{1k}	c_{2k}	c_{3k}	c_{4k}	c_{5k}	Z_1
15	a_1	4.032-7	-1.059-4	1.018-2	-1.691-1	4.2119	20
	a_3	-1.563-8	4.137-6	-4.093-4	1.792-2	6.458-1	
14	a_1	-3.338-8	8.435-6	-5.013-4	2.760-1	-1.8367	20
	a_3	-1.307-8	3.462-6	-3.437-4	1.512-2	7.000-1	
13	a_1	0	0	2.568-4	2.775-1	-1.596+0	20
	a_3	-8.624-9	2.265-6	-2.277-4	1.027-2	7.884-1	
12	a_1	0	0	2.874-4	3.167-1	-1.727+0	20
	a_3	-7.767-9	2.000-6	-1.972-4	8.643-3	8.400-1	
11	a_1	-1.474-6	3.025-4	-2.286-2	1.223+0	-1.264+1	20
	a_2	1.312-6	-2.472-4	1.821-2	-6.969-1	9.166+0	
10	a_1	-1.759-7	3.709-5	-2.236-3	6.400-1	-3.594+0	15
	a_2	3.281-7	-5.027-5	3.240-3	-2.978-1	2.723+0	
9	a_1	-1.855-7	3.751-5	-2.182-3	6.326-1	-3.296+0	15
	a_2	3.251-7	-4.567-5	2.795-3	-2.604-1	2.326+0	
8	a_1	-2.063-7	3.681-5	-1.845-3	6.141-1	-2.988+0	15
	a_2	3.573-7	-4.466-5	2.437-3	-2.198-1	2.077+0	
7	a_1	1.882-7	-1.606-5	1.220-3	4.178-1	-9.004-1	15
6	a_1	2.219-7	-1.614-5	1.159-3	4.519-1	-8.722-1	10
5	a_1	2.348-7	-1.709-5	1.266-3	4.951-1	-7.008-1	10
4	a_1	2.747-7	-2.240-5	1.700-3	5.714-1	-4.388-1	10
3	a_1	8.815-7	-7.273-5	5.555-3	1.247+0	-4.002-1	8
	a_2	-6.761-7	5.665-5	-4.407-3	-5.851-1	1.696-1	
2	a_1	9.793-7	-3.607-5	3.955-3	2.544+0	-3.469-1	8
	a_2	-3.873-7	-4.994-5	1.365-3	-1.889+0	0.632-1	

Tabla XXI. Continuación.

6. Fuerzas de oscilador y energías de transición :

Con el potencial propuesto en la expresión (IV.17) y con los parámetros proporcionados por el ajuste de la tabla XXI hemos calculado las energías de transición y las fuerzas de oscilador de diversas transiciones espontáneas para los iones pertenecientes a las series isoelectrónicas del sodio y del litio con $Z = 30, 56$ y 79 .

Tal y como decíamos en el capítulo anterior, para estas series isoelectrónicas que corresponden a configuraciones de gas noble más un solo electrón en la siguiente capa, las fuerzas de oscilador en aproximación dipolar eléctrica vienen dadas por la expresión (III.91) del mencionado capítulo.

En las tablas XXII y XXIII mostramos estos cálculos de energías de transición en unidades atómicas, ΔE_a , y de fuerzas de oscilador, FO_a , (que son cantidades adimensionales) para los sodioides y litioides, respectivamente. Además, en estas tablas mostramos los valores de las correspondientes energías de transición y fuerzas de oscilador calculadas por dos procedimientos autoconsistentes diferentes. Uno de estos métodos se basa en usar el potencial proporcionado por el programa DAVID. En este caso notamos a las mencionadas magnitudes por ΔE_D y FO_D , respectivamente. Por otro lado, los valores de las energías de transición, ΔE_S , y fuerzas de oscilador, FO_S , fueron obtenidos por Sampson *et al.* (1990) para los sodioides y por Zhang *et al.* (1990) para los litioides. Estos cálculos se realizaron utilizando un método relativista debido a Sampson *et al.* (1989), basado en la utilización de un hamiltoniano de Dirac conteniendo un potencial central de Dirac-Fock-Slater, que es calculado usando configuraciones electrónicas con números de ocupación fraccionarios. Los cálculos de energías de transición y fuerzas de oscilador obtenidos usando este último método han sido comparados satisfactoriamente con los

que proporciona el programa de Grant (1980). Este programa que genera y resuelve numéricamente las ecuaciones atómicas relativistas de Dirac-Fock en el seno de la aproximación multiconfiguracional ha sido ampliamente referenciado y utilizado en diversas aplicaciones.

Z	Transiciones	ΔE_D	FO_D	ΔE_a	FO_a	ΔE_s	FO_s
30	3s _{1/2} - 3p _{1/2}	1.511	0.0997	1.510	0.0992	1.586	0.1049
	3s _{1/2} - 3p _{3/2}	1.718	0.2296	1.720	0.2286	1.781	0.2384
	3p _{1/2} - 3d _{3/2}	2.358	0.2439	2.358	0.2426	2.335	0.2426
	3p _{1/2} - 4s _{1/2}	11.124	0.0557	11.185	0.0555	11.080	0.0548
	3p _{3/2} - 3d _{3/2}	2.150	0.0222	2.149	0.0221	2.139	0.0222
	3p _{3/2} - 3d _{5/2}	2.192	0.2051	2.191	0.2037	2.170	0.2040
56	3s _{1/2} - 3p _{1/2}	3.680	0.0497	3.672	0.0495	3.873	0.0526
	3s _{1/2} - 3p _{3/2}	7.530	0.2142	7.536	0.2139	7.611	0.2166
	3p _{1/2} - 3d _{3/2}	8.749	0.1750	8.754	0.1748	8.618	0.1728
	3p _{1/2} - 4s _{1/2}	57.289	0.0432	57.423	0.0431	57.183	0.0425
	3p _{3/2} - 3d _{3/2}	4.899	0.0097	4.890	0.0097	4.880	0.0097
	3p _{3/2} - 3d _{5/2}	5.843	0.1067	5.831	0.1063	5.722	0.1047
79	3s _{1/2} - 3p _{1/2}	6.203	0.0345	6.197	0.0344	6.412	0.0361
	3s _{1/2} - 3p _{3/2}	25.367	0.3144	25.415	0.3145	25.154	0.3117
	3p _{1/2} - 3d _{3/2}	26.642	0.2316	26.752	0.2326	26.228	0.2282
	3p _{1/2} - 4s _{1/2}	134.343	0.0378	134.484	0.0377	134.044	0.0389
	3p _{3/2} - 3d _{3/2}	7.478	0.0064	7.534	0.0064	7.485	0.0064
	3p _{3/2} - 3d _{5/2}	12.026	0.0974	12.068	0.0976	11.695	0.0948

Tabla XXII. Energías de transición (u.a.) y fuerzas de oscilador para los sodioides Zn XX, Ba XLVI y Au LXIX.

Z	Transiciones	ΔE_D	FO_D	ΔE_a	FO_a	ΔE_s	FO_s
30	2s _{1/2} - 2p _{1/2}	1.968	0.0141	2.033	0.0146	2.108	0.0153
	2s _{1/2} - 2p _{3/2}	3.130	0.0460	3.191	0.0469	3.198	0.0474
	2s _{1/2} - 3p _{1/2}	57.935	0.1323	58.014	0.1317	58.021	0.1309
	2s _{1/2} - 3p _{3/2}	58.279	0.2485	58.357	0.2474	58.352	0.2477
	2p _{1/2} - 4s _{1/2}	75.228	0.0036	75.226	0.0036	75.121	0.0036
	2p _{3/2} - 3d _{3/2}	55.412	0.0683	55.412	0.0684	55.342	0.0670
56	2s _{1/2} - 2p _{1/2}	4.203	0.0073	4.392	0.0076	4.631	0.0082
	2s _{1/2} - 2p _{3/2}	20.802	0.0797	20.890	0.0801	20.659	0.0794
	2s _{1/2} - 3p _{1/2}	220.980	0.1405	220.928	0.1399	221.225	0.1362
	2s _{1/2} - 3p _{3/2}	225.911	0.2219	225.831	0.2207	226.065	0.2214
	2p _{1/2} - 4s _{1/2}	291.360	0.0034	291.022	0.0034	290.948	0.0033
	2p _{3/2} - 3d _{3/2}	205.621	0.0685	205.358	0.0686	205.518	0.0662
79	2s _{1/2} - 2p _{1/2}	7.148	0.0051	7.598	0.0054	7.927	0.0058
	2s _{1/2} - 2p _{3/2}	83.654	0.1471	83.958	0.1476	82.530	0.1455
	2s _{1/2} - 3p _{1/2}	480.239	0.1453	480.504	0.1445	480.914	0.1364
	2s _{1/2} - 3p _{3/2}	503.036	0.1699	503.263	0.1689	503.405	0.1693
	2p _{1/2} - 4s _{1/2}	634.384	0.0034	634.081	0.0034	634.236	0.0033
	2p _{3/2} - 3d _{3/2}	420.082	0.0681	419.930	0.0681	420.055	0.0640

Tabla XXII. Energías de transición (u.a.) y fuerzas de oscilador para los litioides Zn XXVIII, Ba LIV y Au LXXVII.

Al analizar estas tablas, uno observa que nuestros resultados son, en general, más próximos a los obtenidos con DAVID, aunque en ambos casos los errores son pequeños. Estos errores no son, en general, mayores

que las diferencias relativas entre las energías de transición y fuerzas de oscilador proporcionadas por los dos modelos autoconsistentes. Así, con el objetivo de hacernos una idea de estos errores, se puede comprobar que para los sodioides el error relativo con respecto a DAVID, tanto de las energías como de las fuerzas de oscilador, no supera el 1% y con respecto a los valores de Sampson este error, en general, se mantiene por debajo del 6%. Para los litioides nos encontramos con errores que prácticamente en todos los casos se encuentran por debajo del 7%.

CAPÍTULO V : OBTENCIÓN DE EXPRESIONES ANALÍTICAS DE MAGNITUDES MEDIANTE EL USO DE POTENCIALES PARAMÉTRICOS.

1.- Introducción :

Hasta ahora hemos descrito métodos de obtención de diversas magnitudes atómicas basados en la resolución numérica de un conjunto de ecuaciones de Dirac con un potencial central analítico. En este capítulo iniciamos un método de obtención de expresiones analíticas de magnitudes que se puedan expresar como funcionales de la densidad. Las expresiones analíticas obtenidas quedarían como función de los parámetros óptimos.

En el siguiente apartado obtendremos cuatro expresiones analíticas (una por cada uno de los potenciales miembros de la familia) para los momentos de distribución de carga de orden n , y mostramos los resultados obtenidos con los parámetros de los iones de hierro y aluminio relacionados en el capítulo anterior. En el tercer apartado veremos la posibilidad de obtener expresiones analíticas para la energía de enlace del ion. Esto lo haremos sólo para los potenciales uniparamétrico, U_u , y biparamétrico, U_{b2} . Finalmente, mostramos los resultados obtenidos con estas expresiones analíticas y los comparamos con los correspondientes valores autoconsistentes calculados usando el programa DAVID.

En realidad, en este capítulo iniciamos un procedimiento de obtención de magnitudes analíticas que esperamos que sirva de comienzo de futuras investigaciones de nuestro grupo de trabajo.

2.- Densidad radial analítica :

A partir de la ecuación de Poisson podremos relacionar la función de apantallamiento con la densidad de carga. Como suponemos simetría esférica la ecuación de Poisson quedará

$$\nabla^2 V_e(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} \left(r V_e(r) \right) = - 4 \pi \rho(r) \quad (V.1)$$

donde V_e debe ser el potencial debido a todos los electrones.

Nosotros estamos trabajando con un potencial como el dado en la expresión (III.2), que es el potencial que siente un electrón que forma parte del ion. Entonces el potencial que sentirá un electrón ajeno al ion será

$$V(\vec{a};r) = - \frac{1}{r} \left\{ N \phi(\vec{a};r) + Z - N \right\} \quad (V.2)$$

y por tanto, el potencial debido a los N electrones del ion de carga nuclear Z se obtendrá de esta expresión sin más que descontar el potencial debido al núcleo ($-Z/r$), o sea

$$V_e(r) = - \frac{N}{r} \left\{ \phi(\vec{a};r) - 1 \right\} \quad (V.3)$$

con lo que, al sustituir esta expresión en (V.1) se tiene

$$\rho(r) = \frac{N}{4 \pi r} \phi''(r) \quad (V.4)$$

donde $\phi''(r)$ es la segunda derivada con respecto a r de la función de apantallamiento $\phi(\vec{a};r)$. Y de aquí obtenemos la densidad de carga radial, definida por la expresión (IV.16), en función de ϕ''

$$n(r) = N r \phi''(r) \quad (V.5)$$

A continuación analizaremos la expresión (V.5) para los diversos potenciales analíticos estudiados en esta tesis. Para la función de apantallamiento asociada al potencial U_t , que es la dada por (III.3), se tiene

$$\begin{aligned} \phi''(r) = a_1 a_3 \left\{ (a_2 + a_2 a_3) r^{a_3-1} + (1 - a_3) r^{a_3-2} - a_1 a_2 a_3 r^{2a_3-1} \right. \\ \left. + a_1 a_3 r^{2a_3-2} \right\} \exp[-a_1 r^{a_3}] \end{aligned} \quad (V.6)$$

Así que de (V.5) la densidad radial será

$$\begin{aligned} n(r) = N a_1 a_3 \left\{ (a_2 + a_2 a_3) r^{a_3} + (1 - a_3) r^{a_3-1} - a_1 a_2 a_3 r^{2a_3} \right. \\ \left. + a_1 a_3 r^{2a_3-1} \right\} \exp[-a_1 r^{a_3}] \end{aligned} \quad (V.7)$$

Para el potencial U_{b1} la función de apantallamiento es

$$\phi(r) = \exp[-a_1 r^{a_3}] \quad (V.8)$$

y por tanto su segunda derivada será

$$\phi''(r) = a_1 a_3 \left\{ (1 - a_3) r^{a_3-2} + a_1 a_3 r^{2a_3-2} \right\} \exp[-a_1 r^{a_3}] \quad (V.9)$$

y entonces

$$n(r) = N a_1 a_3 \left\{ (1 - a_3) r^{a_3-1} + a_1 a_3 r^{2a_3-1} \right\} \exp[-a_1 r^{a_3}] \quad (V.10)$$

Para el potencial U_{b2} la función de apantallamiento es

$$\phi(r) = (1 - a_2 r) \exp[-a_1 r] \quad (V.11)$$

por lo que su segunda derivada viene dada por

$$\phi''(r) = a_1 (a_1 + 2 a_2 - a_1 a_2 r) \exp[-a_1 r] \quad (V.12)$$

y así tendremos

$$n(r) = N a_1 (a_1 + 2 a_2 - a_1 a_2 r) r \exp[-a_1 r] \quad (V.13)$$

Finalmente, para el potencial U_u se tiene lo siguiente

$$\phi(r) = \exp[-a_1 r] \quad (V.14)$$

con lo que

$$\phi''(r) = a_1^2 \exp[-a_1 r] \quad (V.15)$$

y, por tanto

$$n(r) = N a_1^2 r \exp[-a_1 r] \quad (V.16)$$

A la hora de estudiar los comportamientos extremos de estas cuatro densidades radiales analíticas obtenemos que las cuatro se anulan a grandes distancias del núcleo. En cambio el comportamiento en el origen no es igual para las cuatro expresiones de $n(r)$. Para las que derivan del potencial triparamétrico y del biparamétrico U_{b1} , (V.7) y (V.10) respectivamente, se tiene el siguiente comportamiento cerca del núcleo :

$$n(r) \cong N a_1 a_3 (1 - a_3) r^{a_3 - 1} \quad (V.17)$$

donde se ha supuesto que a_3 es mayor que 1/2. Como se puede ver en esta expresión cuando a_3 se acerca a la unidad esta densidad tiende en cero al valor constante $N a_1 a_3 (1 - a_3)$.

Para las expresiones (V.13) y (V.16) que derivan, respectivamente de U_{b2} y U_u , obtenemos que estas densidades también se anulan en el origen, lo que está de acuerdo con el comportamiento correcto de una densidad coulombiana que dé cuenta de la distribución electrónica de carga del ion. Todos estos comportamientos se reflejan en las siguientes gráficas, en las que representamos las diferentes densidades radiales de carga frente a la distancia radial para algunos iones de hierro.

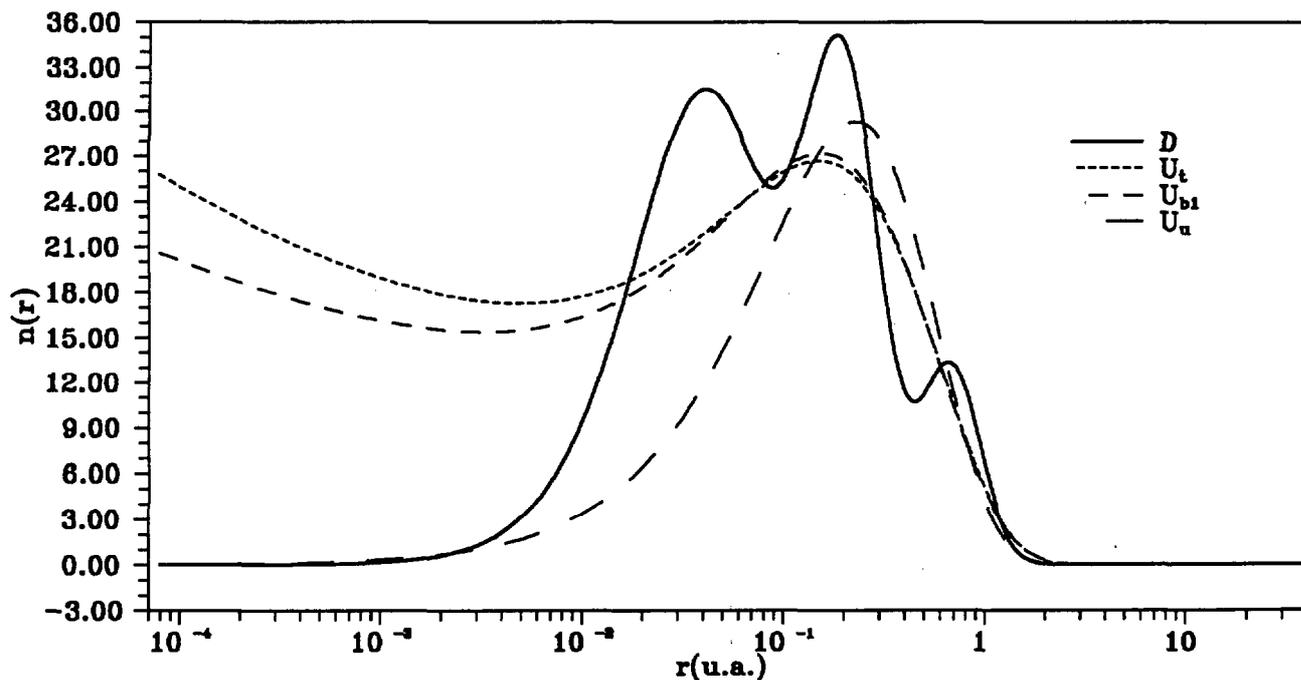


Figura 1. Comparación de densidades radiales analíticas con la autoconsistente de DAVID, D, para el Fe IX.

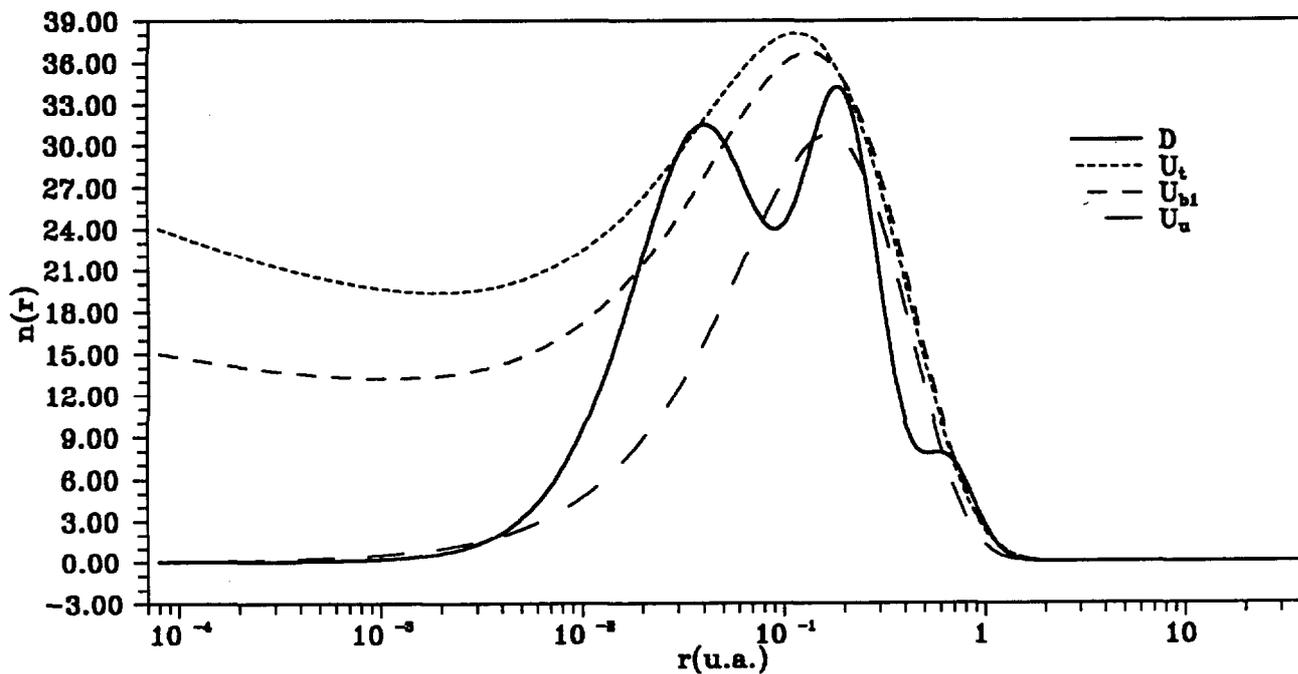


Figura 2. Comparación de densidades radiales analíticas con la autoconsistente de DAVID, D, para el Fe XIII.

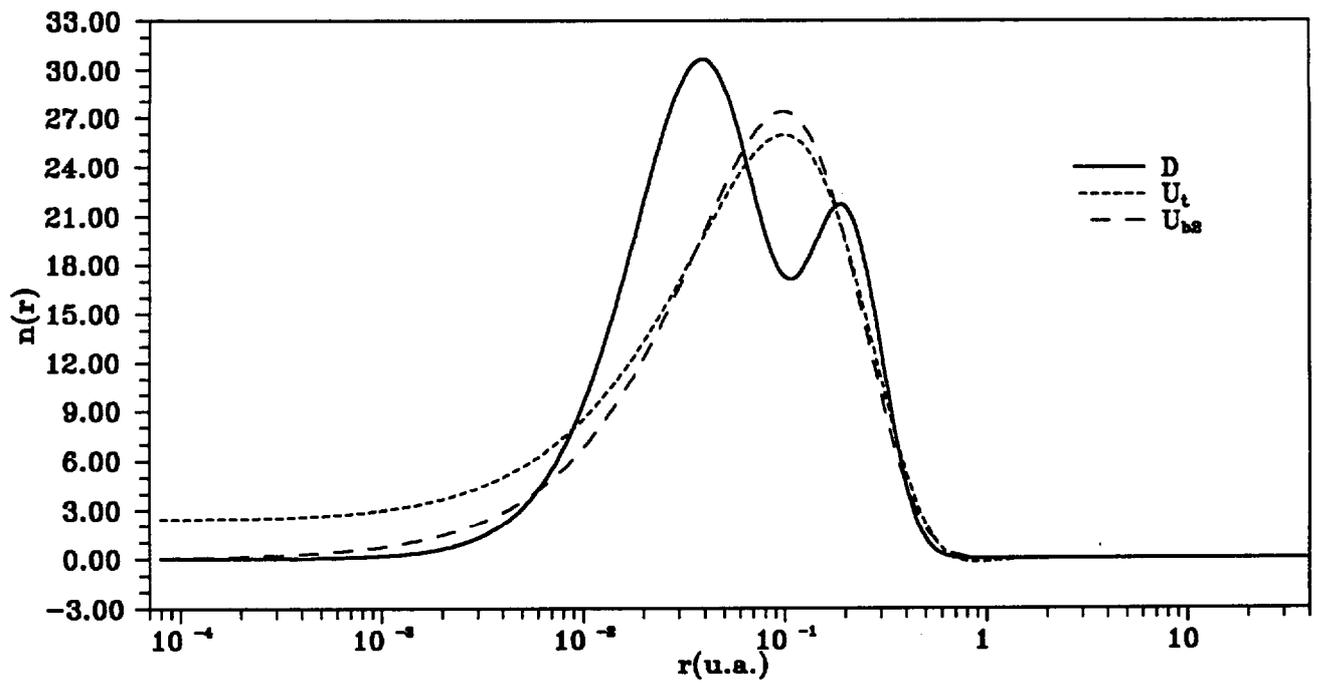


Figura 3. Comparación de densidades radiales analíticas con la autoconsistente de DAVID, D, para el Fe XX.

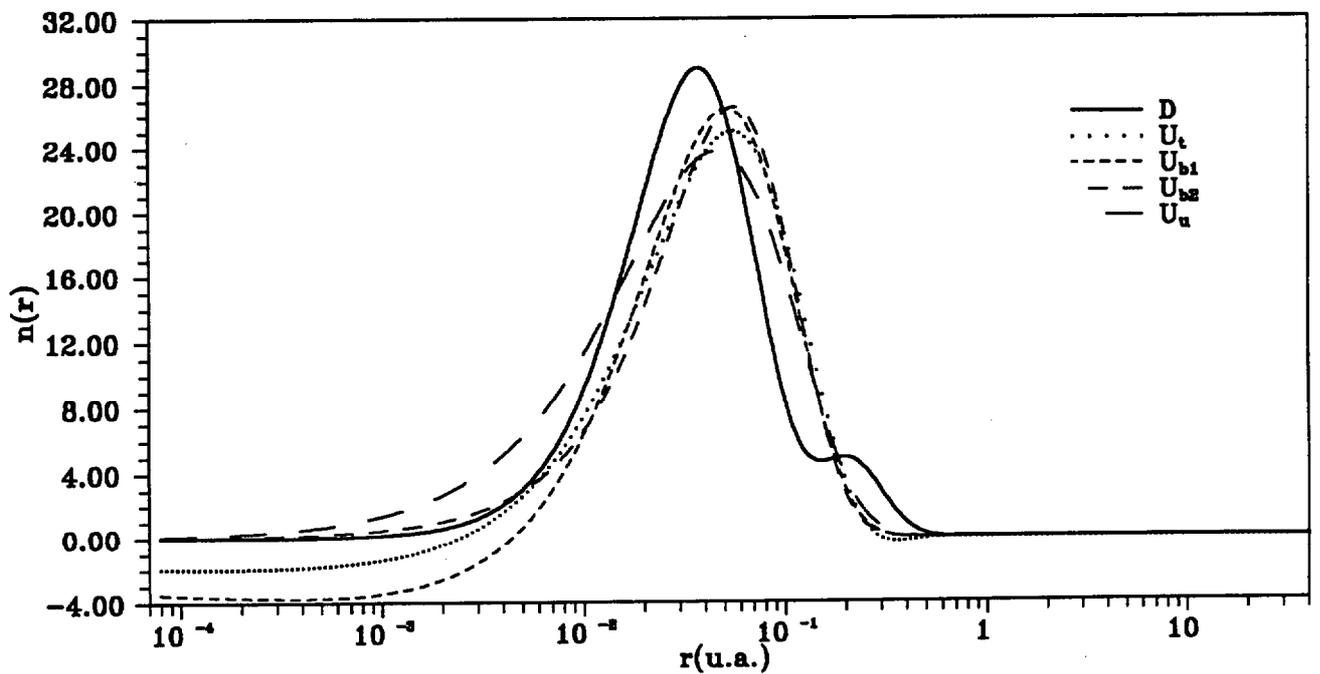


Figura 4. Comparación de densidades radiales analíticas con la autoconsistente de DAVID, D, para el Fe XXIV.

3.- Momentos de distribución de carga :

La carga electrónica total ha de ser igual al número de electrones del ion, N, por lo que se ha de cumplir

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) dr = N \quad (V.18)$$

y esto unido a (V.4) nos lleva a

$$\int_0^{\infty} r \phi''(r) dr = 1 \quad (V.19)$$

En realidad la integral (V.18) no es más que el momento de orden cero de la distribución de carga. Haciendo un razonamiento análogo podríamos expresar los sucesivos momentos de la distribución de carga mediante la siguiente expresión

$$\langle r^n \rangle = \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 \rho(r) r^n dr = N \int_0^{\infty} r^{n+1} \phi''(r) dr \quad (V.20)$$

A continuación veremos cómo las funciones de apantallamiento que corresponden a cada uno de los potenciales estudiados en este trabajo verifican la condición (V.19). A partir de (V.6), obtenemos para la función de apantallamiento asociada a U_t la siguiente expresión de (V.19)

$$\int_0^{\infty} r \phi''(r) dr = a_1 a_3 \left\{ (a_2 + a_2 a_3) I_1 + (1 - a_3) I_2 - a_1 a_2 a_3 I_3 + a_1 a_3 I_4 \right\} \quad (V.21)$$

donde todas las integrales I se calculan haciendo el siguiente cambio de variable $x = r^{a_3}$. Si consideramos que

$$E(r) = \exp[-a_1 r^{a_3}] \quad (V.22)$$

tenemos

$$I_1 = \int_0^{\infty} r^{a_3} E(r) dr = \frac{1}{a_3} \int_0^{\infty} x^{1/a_3} \exp[-a_1 x] dx = \frac{1}{a_3} \frac{\Gamma(1/a_3)}{a_1^{1+1/a_3}} \quad (V.23)$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} r^{a_3-1} E(r) dr = \frac{1}{a_3} \int_0^{\infty} \exp[-a_1 x] dx = \frac{1}{a_3 a_1} \quad (V.24)$$

$$\begin{aligned} I_3 &= \int_0^{\infty} r^{2a_3} E(r) dr = \frac{1}{a_3} \int_0^{\infty} x^{1/a_3+1} \exp[-a_1 x] dx = \\ &= \frac{1}{a_3} \left(1 + \frac{1}{a_3}\right) \frac{\Gamma(1/a_3)}{a_1^{2+1/a_3}} \end{aligned} \quad (V.25)$$

$$I_4 = \int_0^{\infty} r^{2a_3-1} E(r) dr = \frac{1}{a_3} \int_0^{\infty} x \exp[-a_1 x] dx = \frac{1}{a_3 a_1^2} \quad (V.26)$$

sustituyendo estas expresiones en (V.21), observamos que esta expresión es la unidad, de acuerdo con (V.19).

Para la función de apantallamiento asociada a U_{b1} también se cumple la expresión (V.19). Sin más que usar (V.9) se tiene que

$$\int_0^{\infty} r \phi''(r) dr = a_1 a_3 \left\{ (1 - a_3) I_2 + a_1 a_3 I_4 \right\} = 1 \quad (V.27)$$

aquí las integrales I_2 e I_4 son las dadas por (V.24) y (V.26), respectivamente.

Teniendo en cuenta la expresión de la segunda derivada de la función de apantallamiento biparamétrica asociada a U_{b2} dada por la expresión (V.12) se tiene para (V.19)

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} r \phi''(r) dr &= a_1 \int_0^{\infty} \left[(a_1 + 2 a_2) r - a_1 a_2 r^2 \right] \exp[-a_1 r] dr = \\ &= a_1 (a_1 + 2 a_2) \frac{1}{a_1} - a_1^2 a_2 \frac{2}{a_1^3} = 1 \end{aligned} \quad (V.28)$$

Finalmente, para la función de apantallamiento uniparamétrica asociada a U_u (expresión (V.14)) vemos cómo también la condición (V.19) es cumplida

$$\int_0^{\infty} r \phi''(r) dr = a_1^2 \int_0^{\infty} r \exp[-a_1 r] dr = a_1^2 \frac{\Gamma(2)}{a_1^2} = 1 \quad (V.29)$$

Después de comprobar que para todos los potenciales se verifica la condición (V.19), obtendremos a partir de (V.20) las expresiones del momento de distribución de carga de orden n para todos los potenciales miembros de la familia. Así, para el triparamétrico se tiene que

$$\int_0^{\infty} r^{n+1} \phi''(r) dr = a_1 a_3 \left\{ (a_2 + a_2 a_3) K_1 + (1 - a_3) K_2 - a_1 a_2 a_3 K_3 + a_1 a_3 K_4 \right\} \quad (V.30)$$

donde todas las siguientes integrales K se resuelven haciendo el mismo cambio que hacíamos en las anteriores, I ; de este modo, tenemos

$$\begin{aligned} K_1 &= \int_0^{\infty} r^{a_3+n} E(r) dr = \frac{1}{a_3} \int_0^{\infty} x^{(1+n)/a_3} \exp[-a_1 x] dx = \\ &= \frac{n+1}{a_3^2} \frac{\Gamma((n+1)/a_3)}{a_1^{1+(n+1)/a_3}} \end{aligned} \quad (V.31)$$

$$\begin{aligned} K_2 &= \int_0^{\infty} r^{a_3+n-1} E(r) dr = \frac{1}{a_3} \int_0^{\infty} x^{n/a_3} \exp[-a_1 x] dx = \\ &= \frac{n}{a_3^2} \frac{\Gamma(n/a_3)}{a_1^{1+n/a_3}} \end{aligned} \quad (V.32)$$

$$\begin{aligned}
K_3 &= \int_0^{\infty} r^{2a_3+n} E(r) dr = \frac{1}{a_3} \int_0^{\infty} x^{(n+1)/a_3+1} \exp[-a_1 x] dx = \\
&= \frac{n+1}{a_3^2} \left(1 + \frac{n+1}{a_3} \right) \frac{\Gamma((n+1)/a_3)}{a_1^{2+(n+1)/a_3}} \quad (V.33)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K_4 &= \int_0^{\infty} r^{2a_3+n-1} E(r) dr = \frac{1}{a_3} \int_0^{\infty} x^{1+n/a_3} \exp[-a_1 x] dx = \\
&= \frac{n}{a_3^2} \left(1 + \frac{n}{a_3} \right) \frac{\Gamma(n/a_3)}{a_1^{2+n/a_3}} \quad (V.34)
\end{aligned}$$

Estas integrales son válidas cuando n es un número natural diferente de cero. Introduciendo estas expresiones en (V.30) y teniendo en cuenta (V.20) se obtiene, tras algunas operaciones aritmética, para el momento de distribución de carga de orden n , la siguiente expresión

$$\langle r^n \rangle = \frac{N n (n+1)}{a_3 a_1^{n/a_3}} \left\{ \Gamma(n/a_3) - \frac{a_2}{a_1^{1/a_3}} \Gamma((n+1)/a_3) \right\} \quad (V.35)$$

Para la función de apantallamiento asociada al potencial U_{b1} se tiene que

$$\int_0^{\infty} r^{n+1} \phi''(r) dr = a_1 a_3 \left\{ (1 - a_3) K_2 + a_1 a_3 K_4 \right\} \quad (V.36)$$

donde K_2 y K_4 son las dadas en (V.32) y (V.34), sustituyendo sus expresiones en (V.36) y esta última en (V.20) se tiene que para todo $n = 1, 2, 3, \dots$

$$\langle r^n \rangle = \frac{N n (n+1)}{a_3 a_1^{n/a_3}} \Gamma(n/a_3) \quad (V.37)$$

De manera similar para la función de apantallamiento asociada al potencial biparamétrico U_{b2} se tiene que

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} r^{n+1} \left(a_1 (a_1 + 2 a_2 - a_1 a_2 r) \exp[-a_1 r] \right) dr = \\ & = a_1 (a_1 + 2 a_2) \int_0^{\infty} r^{n+1} \exp[-a_1 r] dr + a_1^2 a_2 \int_0^{\infty} r^{n+2} \exp[-a_1 r] dr \end{aligned}$$

con lo que

$$\langle r^n \rangle = \frac{N (n+1)!}{a_1^{n+1}} \left(a_1 - n a_2 \right) \quad (V.38)$$

y por último, para la función de apantallamiento uniparamétrica se tiene

$$\langle r^n \rangle = \int_0^{\infty} r^{n+1} \left(a_1^2 \exp[-a_1 r] \right) dr = \frac{\Gamma(n+2)}{a_1^n} = \frac{(n+1)!}{a_1^n} \quad (V.39)$$

estas dos últimas expresiones son válidas para $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

3.1.- Susceptibilidades diamagnéticas y polarizabilidades eléctricas para iones :

En este apartado mostramos los resultados que proporcionan las expresiones (V.35), (V.37), (V.38) y (V.39) para los momentos de distribución de orden dos ($n = 2$). A partir de estas cantidades podremos obtener el valor de las susceptibilidades diamagnéticas sin más que multiplicar por una constante. Para un ion aislado la susceptibilidad diamagnética se puede calcular a partir de la fórmula de Langevin-Pauli (Menzel, 1960)

$$\chi = - \frac{L e^2}{6 m c^2} \langle r^2 \rangle \quad (V.40)$$

donde L es el número de Avogadro, e y m son la carga y la masa del electrón y c es la velocidad de la luz. La expresión anterior expresada en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ queda

$$\chi = - 2.8283 \times 10^{10} \text{ cm mol}^{-1} \langle r^2 \rangle (\text{cm}^2) \quad (V.41)$$

donde $\langle r^2 \rangle (\text{cm}^2) = \langle r^2 \rangle (\text{u.a.}) \times 2,7995 \times 10^{-17}$.

La polarizabilidad eléctrica en la aproximación de Hasse-Kirkwood-Vinti, α_p , para un ion aislado viene dada por (Csavinszky, 1973)

$$\alpha_p = \frac{16 m^2 c^4 \chi^2}{L^2 e^4 a_0 N} = \frac{4}{9 N a_0} \langle r^2 \rangle^2 \quad (V.42)$$

donde el radio de Bohr, a_0 , es $0.5291 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

En la siguiente tabla los cálculos de las susceptibilidades autoconsistentes calculadas mediante el potencial de DAVID, χ_D , los comparamos con los resultados analíticos obtenidos de (V.35), χ_t , de (V.37), χ_{b1} , de (V.38) χ_{b2} y la uniparamétrica, χ_u , obtenida de (V.39). Estos cálculos se han realizado para diferentes iones de hierro.

N	χ_t	χ_{b1}	χ_{b2}	χ_u	χ_D
25	-22.5234	-22.6824	-17.5340	-17.5340	-23.1876
24	-18.9021	-18.9026	-14.3171	-14.3171	-18.5425
23	-12.4499	-16.1077	-11.1412	-11.1412	-15.5250
20	-10.4652	-10.4669	-7.2638	-7.2638	-10.0661
18	-5.2136	-5.5344	-4.3675	-4.3675	-4.6450
16	-3.7069	-3.7091	-2.9429	-2.9446	-3.3385
14	-2.2309	-2.2308	-1.8652	-1.8646	-2.2283
12	-1.1773	-1.1775	-1.0916	-1.0420	-1.2850
11	-0.7192	-0.8022	-0.7944	-0.8045	-0.8528
10	-0.3727	-0.5290	-0.5134	-0.6049	-0.4438
9	-0.3173	-0.4468	-0.4342	-0.4955	-0.3781
7	-0.2147	-0.2917	-0.2863	-0.3017	-0.2607
5	-0.1491	-0.1490	-0.1439	-0.1449	-0.1603
4	-0.0830	-0.0830	-0.0810	-0.0810	-0.1156
3	-0.0193	-0.0256	-0.0249	-0.0355	-0.0601
2	-0.0025	-0.0048	-0.0049	-0.0101	-0.0071

Tabla I. Comparación de las susceptibilidades diamagnéticas autoconsistentes, χ_D , con las analíticas para diversos iones de Fe. Las unidades son $\chi \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

A continuación, en la tabla II, mostramos las polarizabilidades eléctricas obtenidas de la expresión (V.42) para diversos iones de aluminio. En ella los valores de α_D son los obtenidos a partir de un momento de distribución de orden dos derivado de los cálculos autoconsistentes con el programa DAVID. Las polarizabilidades α_t , α_{b1} , α_{b2} y α_u son las que se obtienen cuando el momento de distribución de segundo orden es calculado con (V.35), (V.37), (V.38) y (V.39), respectivamente.

N	α_t	α_{b1}	α_{b2}	α_u	α_D
12	0.89497	0.89626	0.59032	0.60034	1.55221
10	0.06182	0.11775	0.11230	0.35009	0.09000
8	0.02671	0.05643	0.05370	0.12547	0.04341
6	0.01329	0.02205	0.01977	0.01977	0.02002
4	0.00380	0.00380	0.00344	0.00345	0.00755
2	0.00001	0.00002	0.00002	0.00046	0.00005

Tabla II. Comparación de las polarizabilidades eléctricas autoconsistentes con las analíticas para diversos iones de Al. Las unidades son $\alpha \times 10^{24} \text{ cm}^3$.

En las tablas I y II podemos observar un comportamiento muy parecido en los resultados de las susceptibilidades y polarizabilidades que son calculadas usando (V.35) y (V.37), o sea, los errores en χ_t y α_t son similares a los cometidos en χ_{b1} y α_{b1} . Por debajo de los 11 electrones también los errores en las expresiones de χ y α que derivan del uso de (V.38) y (V.39) empiezan a ser del orden de los anteriores, e incluso en ocasiones inferiores.

Los errores más altos se producen para los átomos con muy pocos electrones. Así, los mayores errores relativos que se obtienen en el cálculo de los momentos de distribución de orden dos para iones de hierro y aluminio están comprendidos entre un 30% y 40% cuando los iones tienen 2, 3 y 4 electrones. Para el resto de los iones de hierro y aluminio nos encontramos que al menos una de las expresiones (V.35), (V.37), (V.38) y (V.39) obtenidas para $\langle r^2 \rangle$ nos llevan a cometer un error por debajo del 15%. Hay alguna excepción como el Al II (el error en $\langle r^2 \rangle$ no es inferior al 24%). También nos encontramos iones en los que el error es muy pequeño, como el Al VIII con un 0.6% cuando usamos (V.38) o (V.39) para calcular $\langle r^2 \rangle$, o como el Fe XIII con un 0.1% al usar (V.35) o (V.37).

Los errores relativos en la susceptibilidades son del orden de los que se cometen en el cálculo de los momentos de distribución de orden dos. Para las polarizabilidades éstos son del orden del doble de los anteriores, lo cual era de esperar ya que las susceptibilidades son proporcionales a $\langle r^2 \rangle$ y las polarizabilidades lo son al cuadrado de la mencionada magnitud.

Si utilizamos el potencial propuesto en la expresión (IV.17) podremos obtener la susceptibilidad y la polarizabilidad en función de Z para los iones cuyo número de electrones esté comprendido entre 2 y 26. Para ello no tenemos más que utilizar para el momento de distribución de carga de orden dos la expresión biparamétrica (V.37) cuando el número de electrones del ion es mayor que 11, la también biparamétrica (V.38) entre los 11 y 8 ó para 2 y 3, y, la uniparamétrica (V.39) cuando el número de electrones del ion está entre 4 y 7. Los parámetros correspondientes a cada caso fueron expresados como polinomios de grado cuatro en Z cuyos coeficientes se pueden encontrar en la tabla XXI del capítulo anterior. Así por ejemplo, para los sodioides usando las expresiones (V.38), (V.40)

y (V.42) obtenemos el siguiente resultado

$$\chi = - \frac{\sum_{i=0}^4 a_i Z^i}{\left(\sum_{i=0}^4 b_i Z^i \right)^3} \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

donde $a_0 = -1615.6627$, $a_1 = 136.5061$, $a_2 = -3.0924$, $a_3 = 4.1571 \times 10^{-2}$, $a_4 = -2.1377 \times 10^{-4}$, $b_0 = -12.6400$, $b_1 = 1.2230$, $b_2 = -2.2860 \times 10^{-2}$, $b_3 = 3.0250 \times 10^{-4}$ y $b_4 = -1.4740 \times 10^{-6}$. En la siguiente gráfica representamos los resultados obtenidos con la expresión anterior y los obtenidos mediante el programa DAVID en función de Z.

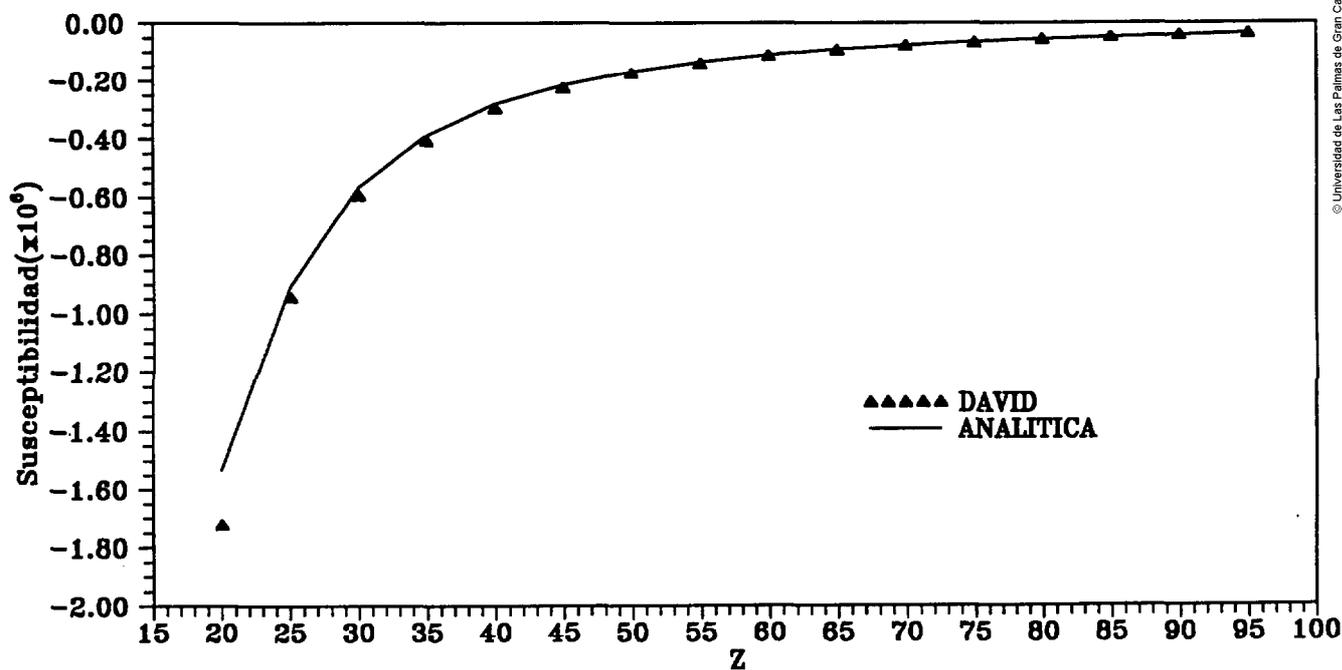


Figura 5. Susceptibilidades ($\times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) analíticas y autoconsistentes para sodioides frente a Z.

4.- Expresiones analíticas para la energía :

En principio podríamos considerar que la energía total, E , de un ion es

$$E = E_k + E_{en} + E_{ee} \quad (V.43)$$

aquí E_k , E_{en} y E_{ee} representan, respectivamente, la energía cinética, la energía potencial debida a la atracción entre el núcleo y los N electrones y la debida a la repulsión electrónica.

Por otro lado, el teorema del virial, que se cumple tanto en la mecánica clásica como en la cuántica, establece que la energía cinética de un sistema de partículas cargadas sometidas sólo a fuerzas coulombianas es igual a la mitad de la energía potencial con signo negativo.

$$E_k = -1/2(E_{en} + E_{ee}) \quad (V.44)$$

y usando este teorema obtendremos para la energía total

$$E = \frac{1}{2} E_{en} + \frac{1}{2} E_{ee} + E_{xc} \quad (V.45)$$

donde además hemos añadido un término, E_{xc} , de energía de cambio y correlación. Los términos de (V.45) se pueden expresar como función del apantallamiento, $\phi(\vec{a};r)$, a partir de la expresión (V.4) y de diferentes funcionales de la densidad.

La energía que da cuenta de la interacción entre los electrones

y el núcleo se puede expresar como

$$E_{en} = \int V_n \rho(r) d\vec{r} \quad (V.46)$$

Teniendo en cuenta que V_n es el potencial creado por el núcleo $(-Z/r)$, y la expresión (V.4), tenemos

$$E_{en} = -Z N \int_0^{\infty} \phi''(r) dr \quad (V.47)$$

La energía de repulsión electrónica es

$$E_{ee} = \int V_e \rho(r) d\vec{r} \quad (V.48)$$

utilizando el V_e dado por (V.3) y la expresión (V.4) se obtiene

$$E_{ee} = \frac{N^2}{2} \int_0^{\infty} (1 - \phi(r)) \phi''(r) dr \quad (V.49)$$

Para el término de intercambio podríamos utilizar el funcional de Gunnarsson-Lundqvist dado por las expresiones (V.49), (V.50) y (V.51) del capítulo tercero. Ahora bien, como tratamos de mostrar un procedimiento, elegimos otro funcional algo más sencillo, el de Dirac-Slater, dado por

$$E_{xc} = -c_x \int \rho(r)^{4/3} d\vec{r} \quad (V.50)$$

donde el factor c_x convencional es $3/4(3/\pi)^{1/3}$. Este es mejorado por Lee y Parr (1987), obteniendo un valor de 0.7937. Introduciendo (V.4) en (V.50) llegamos a

$$E_{xc} = -(4\pi)^{-1/3} c_x N^{4/3} \int_0^{\infty} r^{2/3} \left(\phi''(r) \right)^{4/3} dr \quad (V.51)$$

El término de energía cinética también se puede calcular directamente del funcional de Thomas-Fermi sin necesidad de usar el teorema del virial, que es

$$E_k = c_k \int \rho(r)^{5/3} d\vec{r} \quad (V.52)$$

donde el coeficiente usual $c_k = 0.3 (3\pi^2)^{2/3}$ es corregido (Lee y Parr, 1987) por el valor 2.9686. Utilizando (V.4), esta última expresión se convierte en

$$E_k = (4\pi)^{-2/3} c_k N^{5/3} \int_0^{\infty} r^{1/3} \left(\phi''(r) \right)^{5/3} dr \quad (V.53)$$

Con esto la energía vendría dada en vez de por (V.45) por

$$E = E_k + E_{en} + E_{ee} + E_{xc} \quad (V.54)$$

Además, la energía cinética (V.53) puede ser corregida añadiéndole el término de Weizsäcker, que es

$$E_w = \frac{c}{8} \int \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho} d\vec{r} \quad (V.55)$$

donde c es un factor corrector que Yonei y Tomishima (1965) encontraron

igual a 1/5. Y a partir de (V.4) se obtiene

$$E_w = \frac{c}{8} N \int_0^{\infty} \frac{(r \phi'''(r) - \phi''(r))^2}{r \phi''(r)} dr \quad (V.56)$$

Otra forma de corregir la energía, esta vez la dada por la expresión (V.45), es introduciendo efectos relativistas a través del teorema del virial. En el apéndice B justificamos la siguiente corrección relativista del teorema del virial, que en unidades atómicas es

$$E_k = - \frac{E_{en} + E_{ee}}{2} - \frac{(E_{en} + E_{ee})^2}{16 N c^2} \quad (V.57)$$

donde el primer término es el teorema del virial no relativista tal y como se expresó en (V.44) y c es la velocidad de la luz.

Con este resultado y siguiendo los mismos pasos que nos condujeron a la fórmula (V.45), llegamos a la siguiente expresión para la energía

$$E = \frac{1}{2} E_{en} + \frac{1}{2} E_{ee} + E_{cr} + E_{xc} \quad (V.58)$$

donde la corrección relativista viene dada por

$$E_{cr} = - \frac{(E_{en} + E_{ee})^2}{16 N c^2} \quad (V.59)$$

4.1.- Expresiones de energías analíticas uniparamétricas :

En este apartado vamos a obtener diversas expresiones de la energía utilizando la función de apantallamiento asociada a U_u y dada por la expresión (V.14). Así, de (V.47) obtenemos para la energía potencial que da cuenta de la interacción entre el núcleo y los electrones

$$E_{en} = - Z N \int_0^{\infty} a_1^2 \exp[-a_1 r] dr = - Z N a_1 \quad (V.60)$$

Para la energía potencial de repulsión electrónica se obtiene de la expresión (V.49)

$$E_{ee} = \frac{N^2}{2} \int_0^{\infty} (1 - \exp[-a_1 r]) a_1^2 \exp[-a_1 r] dr = \frac{N^2}{2} a_1^2 \left\{ \int_0^{\infty} \exp[-2a_1 r] dr - \int_0^{\infty} \exp[-2a_1 r] \right\} = \frac{1}{4} N^2 a_1 \quad (V.61)$$

La energía de cambio y correlación la calculamos a partir de la expresión (V.51)

$$E_{xc} = -(4\pi)^{-1/3} c_x N^{4/3} \int_0^{\infty} r^{2/3} \left(a_1^2 \exp[-a_1 r] \right)^{4/3} dr$$

y, por tanto

$$E_{xc} = -\frac{1}{8} \left(\frac{9}{\pi} \right)^{1/3} \Gamma(2/3) c_x N^{4/3} a_1 \quad (V.62)$$

Con las expresiones (V.60), (V.61) y (V.62) unidas a la (V.45) tenemos que la energía del ion es

$$E = - \frac{1}{2} N a_1 \left\{ Z - \frac{1}{4} N + \frac{1}{4} \left(\frac{9}{\pi} \right)^{1/3} \Gamma(2/3) c_x N^{1/3} \right\} \quad (V.63)$$

En este caso la corrección (V.59) a (V.63) se obtiene de las expresiones (V.61) y (V.62) y tiene la siguiente forma

$$E_{cr} = - \frac{N a_1^2}{16 c^2} \left(\frac{1}{4} N^2 + Z^2 - N Z \right) \quad (V.64)$$

Si calculamos la energía del ion por medio de la expresión (V.54), necesitamos calcular la energía cinética usando (V.53)

$$E_k = (4\pi)^{-2/3} c_k N^{5/3} \int_0^\infty r^{1/3} \left(a_1^2 \exp[-a_1 r] \right)^{5/3} dr$$

así pues

$$E_k = \left(\frac{1}{100 \pi} \right)^{2/3} 3^{1/3} \Gamma(1/3) c_k N^{5/3} a_1^2 \quad (V.65)$$

y entonces la energía del ion será

$$E = N a_1 \left\{ \left(\frac{3^{1/2}}{100 \pi} \right)^{2/3} \Gamma(1/3) c_k N^{2/3} a_1 - Z + \frac{1}{4} N - \frac{1}{8} \left(\frac{9}{\pi} \right)^{1/3} \Gamma(2/3) c_x N^{1/3} \right\} \quad (V.66)$$

En las siguientes dos tablas mostramos los resultados obtenidos con estas expresiones analíticas uniparamétricas para diferentes iones de aluminio e hierro. En estas tablas E1 es la energía obtenida de (V.63), E2 es E1 más la corrección relativista (V.64) y E3 la calculada mediante (V.66). Además, en las tablas aparecen los correspondientes valores autoconsistentes E_D , proporcionado por DAVID, y los obtenidos por cálculos Hartree-Fock, E_{HF} .

N	E1	E2	E3	E_D	E_{HF}
12	-171.1624	-171.1898	-221.1274	-241.7700	-242.0800
10	-162.3823	-162.4125	-218.1894	-239.9900	-240.4100
8	-164.9720	-165.0117	-221.6096	-229.7400	-230.4600
6	-189.4273	-189.4982	-236.2266	-213.7700	-214.6500
4	-182.5844	-182.6850	-225.1897	-191.2600	-192.0400
2	-130.5414	-130.6466	-176.5586	-160.4900	-161.3100

Tabla III. Comparación de las energías uniparamétricas E1, E2 y E3 con las autoconsistentes E_D y E_{HF} , en unidades atómicas, para diversos iones de Al.

N	E1	E2	E3	E_D	E_{HF}
25	-678.2177	-678.4372	-961.4336	-1270.1900	-1270.6700
24	-713.9226	-714.1768	-996.6133	-1269.0600	-1270.1800
23	-767.6921	-767.9996	-1044.1412	-1267.1900	-1269.1400
20	-796.2652	-796.6487	-1077.5410	-1256.8200	-1260.8300
18	-895.1956	-895.7370	-1150.9600	-1249.9800	-1250.7600
16	-932.4611	-933.1255	-1176.1430	-1231.6600	-1232.6500

Tabla IV. Comparación de las energías uniparamétricas E1, E2 y E3 con las autoconsistentes E_D y E_{HF} , en unidades atómicas, para diversos iones de Fe.

N	E1	E2	E3	E_D	E_{HF}
14	-978.2350	-979.0754	-1199.3850	-1208.8900	-1210.0200
12	-1034.3070	-1035.4090	-1216.8430	-1181.2600	-1182.4900
11	-1070.1770	-1071.4680	-1222.3430	-1164.4300	-1165.8500
10	-1109.4790	-1111.0100	-1222.6080	-1146.4400	-1147.8900
7	-926.8013	-928.3417	-1112.1250	-996.1400	-998.1400
4	-783.8181	-785.7682	-963.0674	-810.4600	-812.1600
3	-834.5737	-837.5356	-931.0910	-738.7500	-740.7300
2	-924.7267	-930.2129	-770.7773	-663.8600	-665.5500

Tabla IV. Cotinuación.

Tanto para los iones de hierro como para los de aluminio encontramos que E1 y E2 presentan los mayores errores cuando el número de electrones es grande y que estos errores disminuyen a medida que N disminuye. Aquí hay que hacer la salvedad del caso de $N = 2$, en el que el error es alto. Recordemos que para átomos de dos electrones el ajuste de U_u era bastante peor que el de los otros potenciales analíticos. En cambio el comportamiento de la expresión (V.66) es complementario al de E1 y E2, dando mejores resultados que las otras dos expresiones uniparamétricas de la energía cuando el número de electrones es mayor que 6 para los iones de Al y que 11 para los de Fe.

Los comportamientos comentados en la página anterior los mostramos en la figura 6a, en la que representamos el error relativo que con respecto a E_D tienen E1, E2 y E3 para diversos iones de Fe. Tanto en

esta figura como en las dos tablas anteriores se puede observar cómo E1 y E2 son prácticamente iguales. Esto es lógico, ya que la corrección (V.66) se nota más cuanto más alto sea Z. Este comportamiento es evidente en las figuras 6b y 6c, en las que representamos el error relativo de E1, E2 y E3 con respecto a E_D para los iones de las series isoelectrónicas del boro y nitrógeno, respectivamente. En este caso el parámetro a_1 ha sido obtenido del ajuste presentado en la tabla XXI del capítulo anterior.

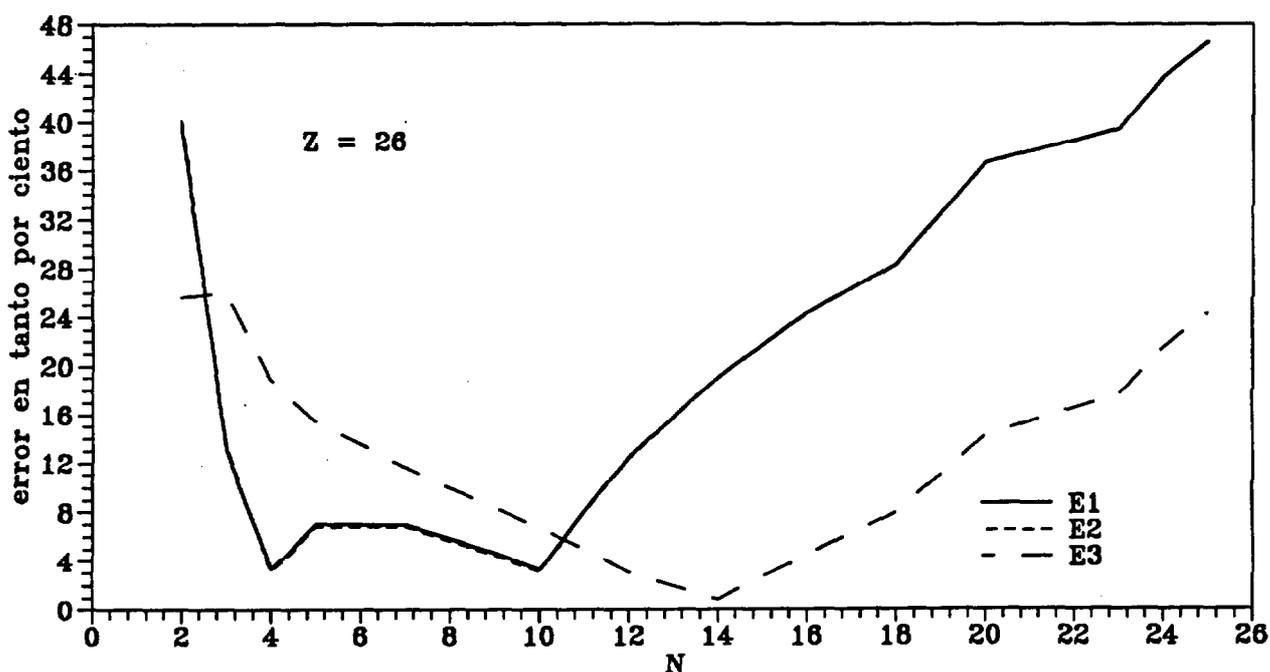


Figura 6a. Error (en tanto por ciento) de E1, E2 y E3 con respecto a E_D para diversos iones de Fe.

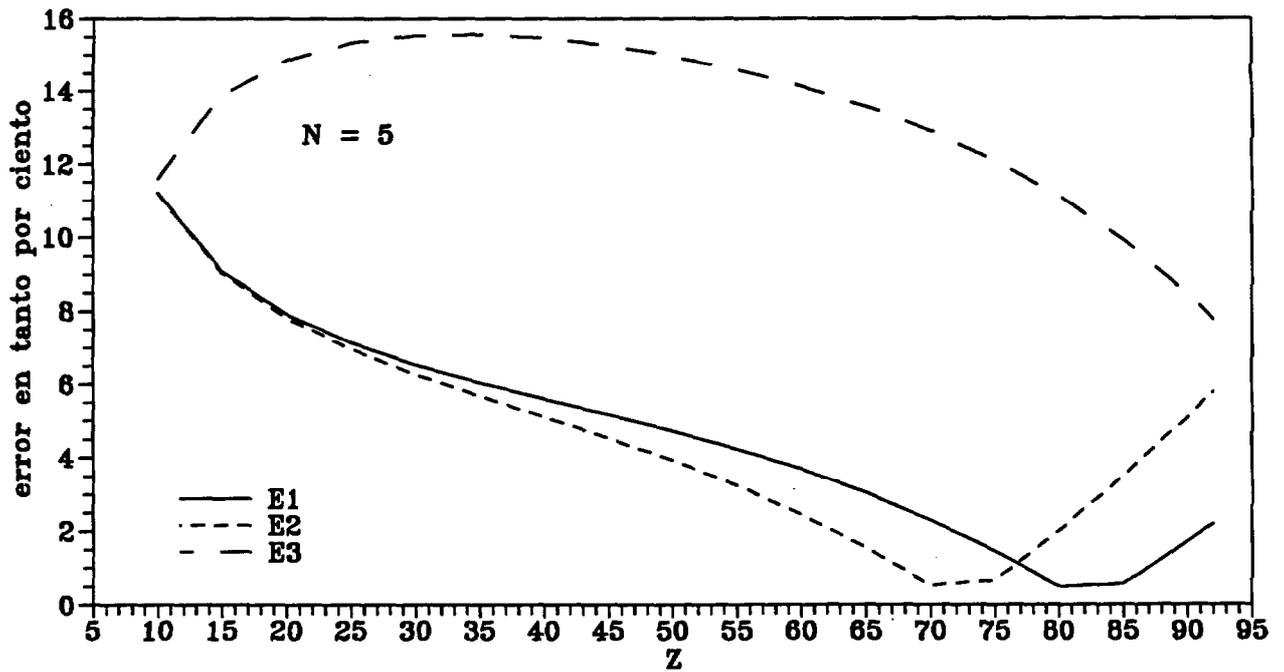


Figura 6b. Error (en tanto por ciento) de E1, E2 y E3 con respecto a E_D para diversos iones de la serie isoelectrónica del B.

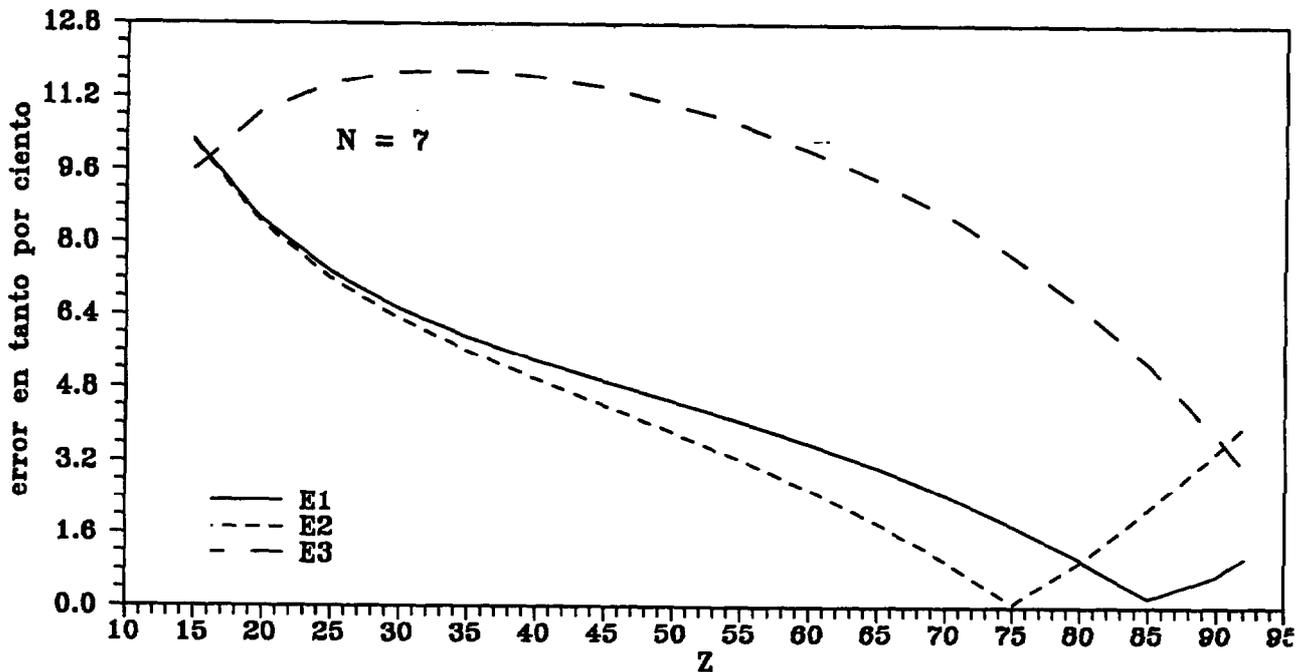


Figura 6c. Error (en tanto por ciento) de E1, E2 y E3 con respecto a E_D para diversos iones de la serie isoelectrónica del N.

4.2.- Expresiones de energías analíticas biparamétricas :

A continuación obtenemos estas expresiones anteriores para la función (V.11) asociada al potencial biparamétrico U_{b2} . En primer lugar calculamos la interacción entre el núcleo y los electrones de (V.47)

$$E_{en} = - Z N \int_0^{\infty} a_1 (a_1 + 2 a_2 - a_1 a_2 r) \exp[-a_1 r] dr$$

y entonces

$$E_{en} = - Z N a_1 \left((a_1 + 2 a_2) \frac{1}{a_1} - a_1 a_2 \frac{1}{a_1^2} \right) = - Z N (a_1 + a_2) \quad (V.67)$$

Por otro lado la energía debida a la repulsión electrónica, según se vio en la expresión (V.49), será

$$E_{ee} = \frac{N^2}{2} \int_0^{\infty} a_1 \left(1 - (1 - a_2 r) \exp[-a_1 r] \right) (a_1 + 2a_2 - a_1 a_2 r) \exp[-a_1 r] dr$$

y por tanto

$$E_{ee} = \frac{N^2}{8 a_1} (2 a_1^2 + 2 a_1 a_2 + a_2^2) \quad (V.68)$$

Por otro lado, de (V.51) calculamos la energía de cambio y correlación, esto es

$$E_{xc} = -(4\pi)^{-1/3} c_x N^{4/3} I_{xc} \quad (V.69)$$

siendo

$$I_{xc} = \int_0^{\infty} r^{2/3} \left(a_1 (a_1 + 2 a_2 - a_1 a_2 r) \exp[-a_1 r] \right)^{4/3} dr \quad (V.70)$$

en esta integral, si a_2 está estrictamente comprendido entre 0 y $-a_1/2$ podremos hacer el siguiente cambio de variable :

$$x = - (a_1 a_2 r) / (a_1 + 2 a_2) > 0 \text{ si } r \in [0, \infty) \quad (V.71)$$

con lo que la integral queda

$$I_{xc} = - \frac{(a_1)^{4/3} (a_1 + 2 a_2)^3}{(a_1 a_2)^{5/3}} \int_0^{\infty} x^{2/3} (1 + x)^{4/3} \exp[-p x] dx \quad (V.72)$$

aquí p es un parámetro positivo dado por

$$p = - \frac{4 (a_1 + 2 a_2)}{3 a_2} \quad (V.73)$$

Integrales de este tipo se resuelven a partir de (Abramowitz, 1972)

$$\int_0^{\infty} x^{a-1} (1+x)^{b-a-1} \exp[-z x] = \Gamma(a) U(a, b, z) \quad (\text{V.74})$$

donde la parte real de b ha de ser mayor que la parte real de a y ambas positivas. La función U es una función hipergeométrica confluyente que para $b = n+1$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) y argumento de z comprendido entre $-\pi$ y π , toma la forma (Galindo y Pascual, 1978)

$$U(a, n+1, z) = \frac{(-1)^{n+1}}{n! \Gamma(a-n)} \left\{ M(a, n+1, z) \ln z + \sum_{r=0}^{\infty} \left(\psi(a+r) - \psi(1+r) - \psi(1+n+r) \right) \frac{(a)_r z^n}{(1+n)_r r!} \right\} + \frac{(n-1)!}{\Gamma(a)} z^{-n} \sum_{r=0}^{n-1} \frac{(a-n)_r z^r}{(1-n)_r r!} \quad (\text{V.75})$$

siendo M la función hipergeométrica de Kummer dada por

$$M(a, b, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n z^n}{(b)_n n!} \quad (\text{V.76})$$

$\psi(z)$ es la función psi, la derivada del logaritmo neperiano de la función gamma de Euler, es decir $\psi(z) = \Gamma'(z)/\Gamma(z)$ y la función factorial, $(a)_n$, viene dada por

$$(a)_n = a (a+1) (a+2) \dots (a+n-1) \quad \text{y} \quad (a)_0 = 1 \quad (\text{V.77})$$

para estos valores de b las funciones hipergeométricas (V.75) y (V.76)

son convergentes.

Entonces de las expresiones (V.69), (V.72) y (V.74) se llega a que

$$E_{xc} = (4\pi)^{-1/3} c_x (N a_1)^{4/3} \frac{(a_1 + 2 a_2)^3}{(a_1 a_2)^{5/3}} \Gamma(5/3) U(5/3, 4, p) \quad (V.78)$$

Una integral similar a ésta es la que aparece al calcular la energía cinética con la expresión (V.53), a saber

$$E_k = (4\pi)^{-2/3} c_k N^{5/3} I_k \quad (V.79)$$

siendo

$$I_k = \int_0^{\infty} r^{1/3} \left(a_1 (a_1 + 2 a_2 - a_1 a_2 r) \exp[-a_1 r] \right)^{5/3} dr \quad (V.80)$$

y haciendo el cambio de variables (V.71), esta integral se transforma en

$$I_k = \frac{(a_1)^{5/3} (a_1 + 2 a_2)^3}{(a_1 a_2)^{4/3}} \int_0^{\infty} x^{1/3} (1 + x)^{5/3} \exp[-q x] dx \quad (V.81)$$

donde q es un exponente positivo dado por

$$q = - \frac{5 (a_1 + 2 a_2)}{3 a_2} \quad (V.82)$$

de (V.74), (V.79) y (V.81) se obtiene que la energía cinética viene dada

por la siguiente expresión

$$E_k = (4\pi)^{-2/3} c_k (N a_1)^{5/3} \frac{(a_1 + 2 a_2)^3}{(a_1 a_2)^{4/3}} \Gamma(4/3) U(4/3, 4, q) \quad (V.83)$$

Si se utiliza el teorema del virial para el cálculo de la energía cinética tendremos, usando (V.45), (V.67), (V.68) y (V.78), que la energía del ion viene dada por

$$E = - \frac{Z N}{2} (a_1 + a_2) + \frac{N^2}{16 a_1} (2 a_1^2 + 2 a_1 a_2 + a_2^2) + \frac{1}{(4\pi)^{1/3}} c_x (N a_1)^{4/3} \frac{(a_1 + 2 a_2)^3}{(a_1 a_2)^{5/3}} \Gamma(5/3) U(5/3, 4, p) \quad (V.84)$$

En este caso la corrección (V.59) a la expresión (V.84) es

$$E_{cr} = - \frac{N}{16 c^2} \left(\frac{N^2}{64 a_1^2} (2 a_1^2 + 2 a_1 a_2 + a_2^2)^2 + Z^2 (a_1 + a_2)^2 - \frac{N Z}{4 a_1} (2 a_1^3 + a_2^3 + 4 a_1^2 a_2 + 3 a_1 a_2^2) \right) \quad (V.85)$$

Mientras que si usamos el funcional de Thomas-Fermi para calcular la energía cinética, la expresión para la energía de enlace del

ion es la que se obtiene de (V.54), (V.67), (V.68) y (V.83), esta es

$$\begin{aligned}
 E = N \left\{ -Z (a_1 + a_2) + \frac{N}{8 a_1} (2 a_1^2 + 2 a_1 a_2 + a_2^2) + \right. \\
 + \left. \left(\frac{N}{4\pi a_2^4} \right)^{1/3} (a_1 + 2 a_2)^3 \left(c_k \left(\frac{N a_1}{4\pi} \right)^{1/3} \Gamma(4/3) U(4/3, 4, q) + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{c_x}{(a_1 a_2)^{1/3}} \Gamma(5/3) U(5/3, 4, p) \right) \right\} \quad (V.86)
 \end{aligned}$$

tanto esta expresión como la anterior son válidas para valores de a_2 estrictamente comprendidos entre $-a_1/2$ y 0.

A continuación, en las tablas V y VI mostramos los resultados proporcionados por las diversas expresiones biparamétricas de la energía. En estas tablas E1 corresponde a los resultados obtenidos de (V.84), E2 a los obtenidos de la expresión (V.84) corregida por la (V.85) y, finalmente, E3 corresponde a las energías calculadas con (V.86). Los cálculos mostrados corresponden a diversos iones de Al (tabla V) y de Fe (tabla VI).

N	E1	E2	E3	E_D	E_{HF}
12	-171.8846	-171.9123	-221.6052	-241.7700	-242.0800
10	-204.1111	-204.1587	-241.3566	-239.9900	-240.4100
8	-200.6951	-200.7537	-243.4393	-229.7400	-230.4600
6	-189.4271	-189.4979	-236.2265	-213.7700	-214.6500
4	-182.5843	-182.6849	-225.1897	-191.2600	-192.0400

Tabla V. Comparación de las energías biparamétricas E1, E2 y E3 con las autoconsistentes E_D y E_{HF} , en unidades atómicas, para diversos iones de Al.

N	E1	E2	E3	E_D	E_{HF}
14	-978.0875	-978.9276	-1199.3127	-1208.8900	-1210.0200
12	-1034.2329	-1035.3349	-1216.8139	-1181.2600	-1182.4900
11	-1067.0484	-1068.3315	-1220.5660	-1164.4300	-1165.8500
10	-1034.3961	-1034.3961	-1172.9726	-1146.4400	-1147.8900
7	-914.3921	-914.3921	-1103.9742	-996.1400	-998.1400
4	-783.8024	-785.7525	-963.0599	-810.4600	-812.1600
3	-720.5622	-722.7583	-833.5071	-738.7500	-740.7300

Tabla VI. Comparación de las energías biparamétricas E1, E2 y E3 con las autoconsistentes E_D y E_{HF} , en unidades atómicas, para diversos iones de Fe.

Los valores correspondientes a iones de hierro con más de 14 electrones no han sido calculados ya que, para N mayores, U_{b2} coincidía con U_u . Tampoco calculamos átomos con dos electrones ya que en éstos a_2 es menor que $-a_1/2$ y entonces, al ser p y q negativos, no convergen las integrales (V.72) y (V.81).

Al comparar estos resultados con los de las tablas III y IV observamos que, además de repetirse los comportamientos de E1, E2 y E3 también para el caso biparamétrico, el menor error cometido con E1, E2 y E3 cuando utilizamos las expresiones biparamétricas, para cada ion, es de igual orden o más pequeño que el mínimo obtenido cuando se usaban las expresiones uniparamétricas para el mismo ion. En la siguiente gráfica mostramos los errores relativos con respecto a E_D cometidos en los cálculos de las energías biparamétricas E1, E2 y E3 para los diversos iones de las series isoelectrónicas del Na. Los parámetros a_1 y a_2 han sido obtenidos del ajuste de la tabla XXI del capítulo IV.

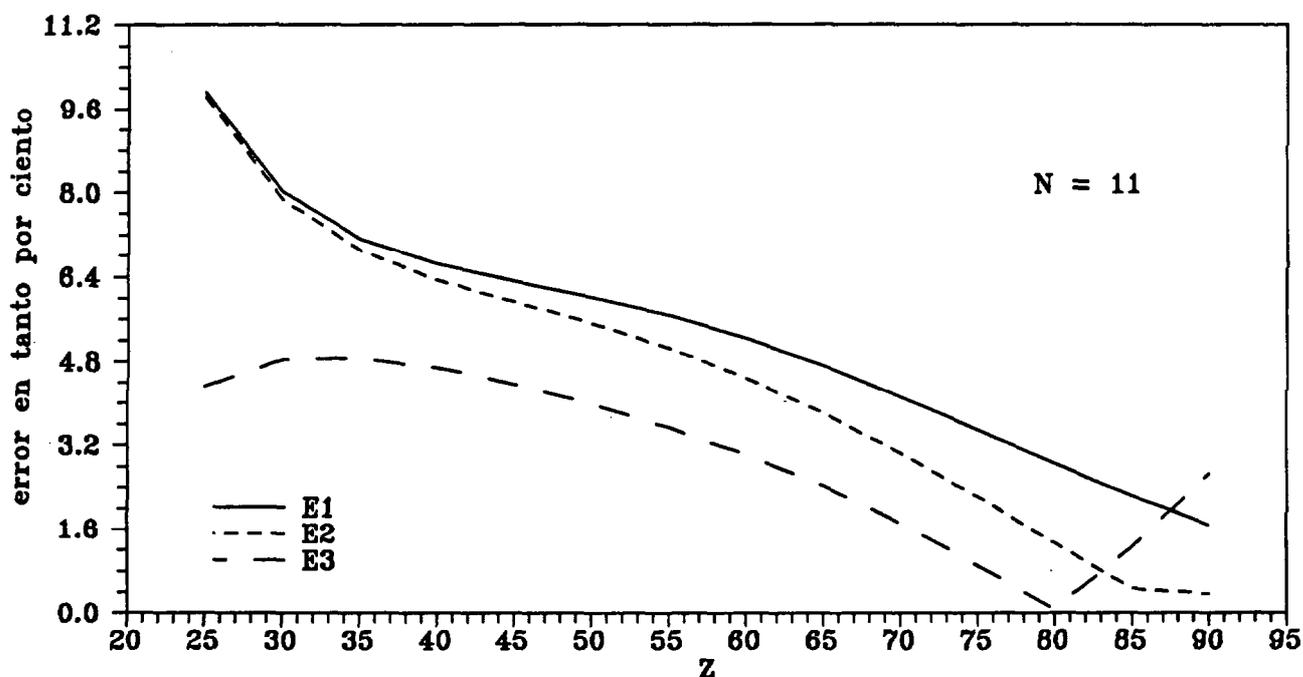


Figura 7. Error (en tanto por ciento) de las energías biparamétricas E1, E2 y E3 con respecto a E_D para diversos sodioides.

Para el cálculo de las diferentes expresiones de las energías uni y biparamétricas hemos utilizado diferentes funcionales de la densidad con los que calculamos la energía cinética, E_k (expresión (V.52)), y las energías potenciales debidas a la interacción núcleo-nube electrónica, E_{en} , a la repulsión electrónica, E_{ee} y al intercambio, E_{xc} (expresiones (V.46), (V.48) y (V.50), respectivamente). Para finalizar este capítulo compararemos los valores de estos funcionales cuando son calculados mediante las correspondientes funciones de apantallamiento asociadas a U_u y U_{b2} con los valores que de ellos se obtienen al utilizar la densidad autoconsistente proporcionada por el programa DAVID.

En la tabla VII mostramos los valores obtenidos para los funcionales de intercambio y de energía cinética para diversos iones de Al. En dicha tabla $E_{xc}(D)$ corresponde a los valores del funcional de intercambio (V.50), calculados con la densidad de DAVID, y $E_{xc}(u)$ y $E_{xc}(b2)$ corresponden a los valores que de este funcional proporcionan las expresiones (V.62) y (V.78), respectivamente. $E_k(D)$ corresponde a la energía cinética obtenida al utilizar la densidad autoconsistente de DAVID en la expresión (V.52), y $E_k(u)$ y $E_k(b2)$ las energías cinéticas proporcionadas por las expresiones (V.65) y (V.83), respectivamente.

En la tabla VIII mostramos los valores obtenidos para los funcionales E_{en} y E_{ee} para algunos iones de Fe. En esta tabla $E_{en}(D)$ corresponde a los valores del funcional (V.46) calculados con DAVID, y $E_{en}(u)$ y $E_{en}(b2)$ corresponden a los valores que de este funcional proporcionan las expresiones (V.60) y (V.67), respectivamente. $E_{ee}(D)$ corresponde a la energía de repulsión electrónica proporcionada por DAVID, y $E_{ee}(u)$ y $E_{ee}(b2)$ las energías de repulsión obtenidas de las expresiones (V.61) y (V.68), respectivamente.

N	$E_{xc}(D)$	$E_{xc}(u)$	$E_{xc}(b2)$	$E_k(D)$	$E_k(u)$	$E_k(b2)$
12	-17.58	-13.75	-13.81	230.96	107.44	108.35
10	-17.10	-11.79	-15.17	229.40	94.78	151.70
8	-14.73	-10.70	-13.09	213.87	97.63	144.86
6	-12.11	-10.77	-10.77	195.52	131.86	131.86
4	-9.45	-8.77	-8.77	176.86	131.20	131.20

Tabla VII. Comparación de las energías de intercambio y cinética uni y biparamétricas con las autoconsistentes $E_{xc}(D)$ y $E_k(D)$, en unidades atómicas, para diversos iones de Al.

N	$E_{en}(D)$	$E_{en}(u)$	$E_{en}(b2)$	$E_{ee}(D)$	$E_{ee}(u)$	$E_{ee}(b2)$
14	-2708.43	-2172.02	-2172.70	315.74	292.39	292.34
12	-2614.57	-2252.86	-2252.70	274.83	259.94	259.93
11	-2562.91	-2309.22	-2302.96	255.83	244.24	244.15
10	-2509.67	-2372.03	-2221.86	237.36	228.08	226.80
7	+2116.73	-1929.29	-1904.54	134.33	129.86	129.73
4	-1677.87	-1591.77	-1591.74	59.24	61.22	61.22
3	-1520.01	-1682.06	-1455.22	42.99	48.52	48.64

Tabla VIII. Comparación de las energías E_{en} y E_{ee} uni y biparamétricas con las autoconsistentes $E_{en}(D)$ y $E_{ee}(D)$, en unidades atómicas, para diversos iones de Fe.

Si observamos las tablas anteriores podemos ver cómo el mayor error se comete en el cálculo de las energías cinéticas. Esto podría sugerirnos, para futuras investigaciones, una mejora de las expresiones uni y biparamétrica de E3, ensayando con otro funcional de energía cinética con el que se cometa menos error, o bien, de buscar términos de corrección de la energía cinética, como el de Weizsäcker. El error cometido en los otros funcionales es bastante menor, siendo mínimo en este caso el cometido en el cálculo de E_{ee} .

CAPÍTULO VI : CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS.

1.- Conclusiones :

Las principales conclusiones que se derivan del trabajo realizado en la Tesis Doctoral, suficientemente explicadas en los distintos apartados, se pueden resumir en:

Primera.- Abundantes cálculos de sistemas ionizados nos indican la conveniencia de no estudiar sólo un potencial triparamétrico sino una familia de potenciales analíticos, que se obtienen de él fijando a priori uno ó dos de sus parámetros a ajustar. Se justifica así la necesidad de estudiar una familia de potenciales $\{U_t, U_{b_1}, U_{b_2}, U_u\}$.

Segunda.- Del análisis de las condiciones que un potencial debe cumplir a pequeñas y grandes distancias del núcleo, obtenemos los intervalos del conjunto de los números reales a los que los parámetros de cada potencial han de pertenecer. A esto se refieren las dos conclusiones siguientes.

Tercera.- Para que el comportamiento de los cuatro potenciales analíticos estudiados sea el correcto a grandes distancias (el dado por (II.8)), basta exigir que a_1 sea un número real positivo (\mathbb{R}^+).

Cuarta.-El comportamiento cerca del núcleo (dado en (II.9)) no es el mismo para todos los potenciales miembros de la familia. Así, una vez determinado que $a_1 \in \mathbb{R}^+$, tendremos :

El comportamiento correcto de U_t depende del parámetro a_3 .

Si $a_3 > 1$ entonces a_2 ha de ser real positivo.

Si $0 < a_3 < 1$ y $a_2 > 0$ además de reproducir (II.9) aparecen unos términos que divergen más despacio que $1/r$ y que no son un efecto de las densidad de carga. Sin embargo, se comprueba numéricamente que para gran número de iones a_3 está entre $1/2$ y 1 .

El potencial U_{b1} carece del término constante de (II.9) que la nube electrónica esféricamente simétrica debería originar, y si además, a_3 es un número positivo menor que uno, nos encontramos con los términos divergentes mencionados en el párrafo anterior.

El potencial U_{b2} tiene el comportamiento típico de (II.9) cuando a_2 es estrictamente mayor que $-a_1$.

El que $a_1 \in \mathbb{R}^+$ es condición necesaria y suficiente para que el potencial uniparamétrico, U_u , se comporte en el origen como (II.9).

Quinta.- El método fenomenológico utilizado en la obtención de los parámetros permite usar como potencial dato cualquier potencial experimental, autoconsistente, ó incluso un analítico ya validado. Además, como este procedimiento se basa en un método simplex no lineal para hacer la minimización, no será necesario el programar las derivadas de (III.30) cada vez que se cambie el potencial analítico a optimizar.

Sexta.- En esta Tesis desarrollamos unos procedimientos de cálculo de energías de enlace, autovalores, autofunciones y fuerzas de oscilador, en un formalismo relativista, que se pueden utilizar para cualquier potencial central analítico.

Séptima.- Cuando ajustamos los potenciales analíticos U_t y U_{b2} nos encontramos con soluciones físicamente inaceptables que, sin embargo, dan unos errores en los cálculos de energías y fuerzas de oscilador, del mismo orden que las soluciones que otorgan a los potenciales un

comportamiento correcto.

Octava.- Para gran número de especies atómicas encontramos unas tendencias generales de los parámetros óptimos en los cuatro potenciales estudiados. Así, para cada Z fijo : el parámetro a_1 tiende a crecer cuando aumenta la ionicidad; el a_2 tiene un comportamiento oscilante con N , presentando unos mínimos cuando N corresponde al cierre de la capa K ó L ; por último, a_3 , para la mayoría de los iones está entre $1/2$ y 1 . Sólo para iones con muy pocos electrones se supera claramente la unidad. A medida que el ion aumenta el número de electrones, a_3 decrece sin llegar, en ninguno de los casos calculados, a ser inferior a $1/2$.

Novena.- Para los valores de a_3 estrictamente comprendidos ente $1/2$ y 1 , U_t y U_{b1} presentaban un término divergente en el origen no atribuible a efectos culombianos, Por ello podremos aventurar que dichos efectos no debidos a la densidad de carga y que se introducen a través del parámetro a_3 , y son más importantes cuantos más electrones tenga el ion.

Décima.- Cuando N es mayor de 13 ó 14 el potencial U_{b2} se convierte prácticamente en el uniparamétrico U_u . Además, comprobamos que en determinadas situaciones el potencial U_{b2} es muy poco sensible a las variaciones de sus parámetros, siempre que la suma de estos se mantenga constante. Cuando se dé el hecho anterior podremos sustituir, para N y Z fijos, U_{b2} por un U_u cuyo parámetro es la suma de los dos de U_{b2} . Para iones con 2 ó 3 electrones las diferencias entre estos dos potenciales son muy notables.

Undécima.- La proximidad de U_t , U_{b1} , U_{b2} y U_u con potenciales analíticos, tan utilizados en la bibliografía, como el de Rogers o el IPM-GSZ, constituye una validación de los estudiados en esta Tesis Doctoral.

Duodécima.- Los errores cometidos en los cálculos de autovalores y de energías disminuyen considerablemente con el aumento de la ionicidad para los cuatro potenciales estudiados. Dada una configuración electrónica, esta disminución en el error va siendo cada vez menos acentuada conforme Z va aumentando (siempre $Z > N$).

Decimotercera.- Los errores en el cálculo de autovalores y energías que se cometen mediante el uso de U_t son siempre del mismo orden que se cometen usando U_{b1} . Sólo por debajo de los 10 u 11 electrones los potenciales U_{b2} y U_u proporcionan unos autovalores y energías que pueden competir con los correspondientes valores proporcionados por U_t y U_{b1} . Teniendo el potencial uniparamétrico un comportamiento óptimo entre los 8 y 4 electrones.

Decimocuarta.- Para estados simplemente excitados en átomos medio y altamente ionizados, siempre podemos encontrar al menos uno de los cuatro potenciales que dé autovalores del mismo orden que los proporcionados por el código autoconsistente DAVID.

Decimoquinta.- El comportamiento, en líneas generales, de esta familia de potenciales analíticos en el cálculo de autofunciones es similar al comentado para los autovalores y energías.

Decimosexta.- Una de las conclusiones principales de esta Tesis vendría a decirnos que no es necesario utilizar el potencial triparamétrico, pues según sea el número de electrones, siempre podremos utilizar uno de los biparamétrico, ó incluso, el uniparamétrico obteniéndose resultados similares. Este hecho nos lleva a proponer un potencial óptimo, el (IV.17).

Decimoséptima.- Dada una configuración electrónica, los parámetros de este potencial óptimo se ajustan bastante bien a polinomios de grado cuarto en Z . En esta Tesis presentamos estos ajustes para los iones comprendidos entre los de la serie isoelectrónica del helio y los de la del hierro. Este ajuste permite el uso sistemático del potencial propuesto en (IV.17). Apoyándonos en el buen comportamiento del potencial óptimo, tanto en los cálculos de niveles como en los de fuerzas de oscilador, creemos que se ha cumplido el objetivo fundamental de esta Tesis.

Decimooctava.- En el capítulo V se desarrolla una metodología para obtener expresiones analíticas de magnitudes físicas que se puedan expresar a través de un funcional de la densidad de carga electrónica.

Decimonovena.- La expresión (V.5), a partir de las funciones de apantallamiento asociadas a los potenciales estudiados, nos proporciona cuatro expresiones analíticas de la densidad de carga: una triparamétrica, dos biparamétricas y una uniparamétrica. Estas densidades, por ser obtenidas a partir de la ecuación de Poisson, no muestran, o más bien, promedian el efecto de capas.

Vigésima.- Todas las densidades se anulan a grandes distancias de núcleo. En cambio, en el origen sólo se anulan las que derivan de U_u y U_{b2} . Al igual que sucedía con U_t y U_{b1} , las densidades que derivan de estos potenciales reflejan un comportamiento no coulombiano en el origen cuando $0 < a_3 < 1$.

Vigésimo primera.- A partir de las densidades analíticas obtenemos cuatro expresiones de los momentos de distribución de carga de orden n . De estas expresiones particularizadas al caso $n=2$ se obtiene las susceptibilidades diamagnéticas y las polarizabilidades eléctricas. Las mayores diferencias de los valores de estas dos últimas magnitudes con

los calculados a partir de DAVID, las encontramos para átomos muy ionizados (2,3,4 electrones) o muy poco ionizados, mientras que los mejores resultados se obtiene para átomos con un grado de ionización intermedio. Usando los ajustes de los parámetros del potencial óptimo podemos obtenemos expresiones de las susceptibilidades diamagnéticas en función de Z. En realidad, el ajuste de los parámetros de (IV.17) nos permitiría obtener expresiones de los momentos de distribución de orden n en función exclusivamente de Z, para cada una de las secuencias isoelectrónicas comprendidas entre N = 2 y 26.

Vigésimo segunda.- Hemos desarrollado, fundamentalmente dos maneras de construir un funcional de la energía de enlace. Una fundada en sumar los funcionales de energía cinética, de energía de interacción electrón-núcleo, de interacción electrón-electrón y de intercambio, E3, y otra en la que el término de energía cinética se construye a partir del teorema del virial, E1. Esta última, es modificada para que incluya efectos relativistas a través de una corrección del teorema del virial, E2. Para esto último, hemos deducido una corrección relativista del teorema del virial en el Apéndice B.

Vigésimo tercera.- A partir de las funciones de apantallamiento asociadas a U_u y U_{b2} hemos obtenido tres expresiones de la energía (E1, E2 y E3) uniparamétricas y tres biparamétricas. Tanto en las biparamétricas como en la uniparamétricas se dan las siguientes tendencias generales : La corrección E2 se acentúa conforme aumenta Z, los comportamientos de E1 y E2 son complementario al de E3, dando E1 y E2 mejores valores conforme disminuye N (salvo N=2), mientras que E3 funciona mejor que las otras dos en las regiones de mayor N. Esto último era de esperar ya que E3 al se exclusivamente suma de funcionales de la densidad es un modelo más estadístico.

Vigésimo cuarta.- Por norma general, el mínimo error cometido con las expresiones biparamétricas de E1, E2 y E3 para cada ion, es de igual o menor orden que el mínimo obtenido cuando se usaban las expresiones uniparamétricas para el mismo ion.

2.- Futuras investigaciones :

En cuanto a las líneas de investigación que se abren con esta Tesis se pueden distinguir :

En primer lugar, más que a una línea de investigación nos vamos a referir a una aplicación inmediata. Esta sería la implementación, en programas de cálculo de las propiedades ópticas de los plasmas densos y calientes (como los que aparecen en experimentos de interacción con láseres ó haces de partículas), del potencial (IV.17) con sus correspondientes parámetros en función de Z (dados en la tabla XXI del capítulo IV), así como de los algoritmos desarrollados para la resolución de los átomos y los cálculos de fuerzas de oscilador. Esto dotaría a los mencionados programas de una gran rapidez.

Ahora bien, en la aplicación anterior sería necesario introducir de manera independiente a la resolución atómica unas correcciones que tuvieran en cuenta las condiciones de densidad y temperatura del medio. Este hecho nos lleva a plantear la conveniencia de generalizar el potencial obtenido para átomo aislado al caso de átomo no aislado. Esto, que permitiría incluir los efectos de densidad y temperatura del medio desde la resolución atómica. Pensamos que esta generalización podría consistir en multiplicar el potencial propuesto en esta Tesis por un término corrector que incluyera estos efectos. Pensamos en términos de tipo ion-esfera, para alta densidad, de tipo Debye-Hückel para alta temperatura y densidad intermedia.

Pensando estrictamente en la obtención del potencial analítico sería interesante desarrollar un método *ab initio* que permitiese calcular los parámetros del potencial sin necesidad de conocer un potencial patrón. En realidad esto más que una línea futura es presente, pues es un problema que en estos momentos tenemos casi finalizado.

Por otro lado, el capítulo V, dedicado a la obtención de magnitudes analíticas a partir de las funciones de apantallamiento asociadas a la familia de potenciales estudiados en esta Tesis, abre todo un campo de investigación. En esta línea se podría seguir profundizando ya sea en el cálculo de expresiones analíticas de la energía, o bien calculando expresiones analíticas de otras magnitudes que se puedan expresar en función de la densidad, y por tanto, de la función de apantallamiento.

APÉNDICE A : DEMOSTRACIONES EN TORNO A LA ECUACIÓN RADIAL

1.- Spinors esféricos :

En el espacio de spin 1/2 la base será

$$\chi_{1/2} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \chi_{-1/2} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

y en esta base los spinors para $j = 1 \pm 1/2$ vendrán dados por

$$\Omega_{1 \ 1+1/2 \ m} = \begin{bmatrix} C(1, 1/2, 1+1/2 | m-1/2, 1/2, m) Y_{1, m-1/2}(\theta, \varphi) \\ C(1, 1/2, 1+1/2 | m+1/2, -1/2, m) Y_{1, m+1/2}(\theta, \varphi) \end{bmatrix}$$

$$\Omega_{1 \ 1-1/2 \ m} = \begin{bmatrix} C(1, 1/2, 1-1/2 | m-1/2, 1/2, m) Y_{1, m-1/2}(\theta, \varphi) \\ C(1, 1/2, 1-1/2 | m+1/2, -1/2, m) Y_{1, m+1/2}(\theta, \varphi) \end{bmatrix}$$

donde los Y son los armónicos esféricos y los C son los coeficientes de Clebsch-Gordan para el acoplamiento entre espacios de momentos angulares de valor 1 y 1/2. Por tanto

$$\Omega_{1 \ 1+1/2 \ m} = \begin{bmatrix} \left(\frac{1+m+1/2}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{1, m-1/2}(\theta, \varphi) \\ \left(\frac{1-m+1/2}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{1, m+1/2}(\theta, \varphi) \end{bmatrix}$$

$$\Omega_{1, 1-1/2, m} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{1-m+1/2}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{1, m-1/2}(\theta, \varphi) \\ \left(\frac{1+m+1/2}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{1, m+1/2}(\theta, \varphi) \end{bmatrix}$$

2.- Demostración de la expresión (III.57):

$$\text{Veamos que } \vec{\alpha} \cdot \vec{p} = \alpha_r \left\{ p_r + \frac{i}{r} \left(1 + \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \right) \right\}$$

$$\text{con } p_r = -\frac{i}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \quad \alpha_r = \vec{\alpha} \cdot \vec{u}_r \quad \vec{u}_r = \frac{\vec{r}}{r}$$

se puede ver que

$$(\vec{\alpha} \cdot \vec{r})(\vec{\alpha} \cdot \vec{p}) = \begin{bmatrix} 0 & (\vec{\sigma} \cdot \vec{r})(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \\ (\vec{\sigma} \cdot \vec{r})(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) & 0 \end{bmatrix} \equiv (\vec{\sigma} \cdot \vec{r})(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})$$

y teniendo en cuenta que para cualesquiera \vec{a} y \vec{c} se cumple

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{c}) = \vec{a} \cdot \vec{c} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{c})$$

y como $\vec{r} \cdot \vec{p} = -i r \frac{\partial}{\partial r} = p_r + i$ y $\vec{r} \times \vec{p} = \vec{L}$ se tiene que

$$(\vec{\alpha} \cdot \vec{r})(\vec{\alpha} \cdot \vec{p}) \equiv (\vec{\sigma} \cdot \vec{r})(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) = r p_r + i (1 + \vec{\sigma} \cdot \vec{L})$$

y si multiplicamos por α_r/r esta igualdad se obtiene la expresión deseada

sin más que darse cuenta de que

$$\alpha_r^2 \equiv (\vec{\sigma} \cdot \vec{u}_r)(\vec{\sigma} \cdot \vec{u}_r) = \vec{u}_r \cdot \vec{u}_r + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{u}_r \times \vec{u}_r) = I$$

3.- Demostración de la expresión (III.59):

$$\left(1 + \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \right) \Psi = -\kappa \beta \Psi \quad \kappa = -s(j + \frac{1}{2})$$

para demostrar esto hay que tener en cuenta $1 + \vec{\sigma} \cdot \vec{L} = J^2 - L^2 + 1/4$. Lo que se justifica sin más que considerar que $\vec{J} = \vec{L} + \vec{s}$, que $\vec{s} = 1/2 \vec{\sigma}$ y que s^2 sobre las funciones de spin 1/2 tiene valor propio igual a $1/2(1/2 + 1) = 3/4$.

Ademas, hay que considerar que Ω_{jm} son autofunciones de L^2 con

$$L^2 \Psi = [j(j+1) + 1/4 + \kappa\beta] \Psi$$

Esto último se justifica de la siguiente forma :

$$\text{como } \frac{1}{2} (1+\beta) \begin{bmatrix} \psi \\ \varphi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi \\ 0 \end{bmatrix} \quad \frac{1}{2} (1-\beta) \begin{bmatrix} \psi \\ \varphi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \varphi \end{bmatrix}$$

$$L^2 \Psi = L^2 \left(\frac{1}{2} (1+\beta) \Psi + \frac{1}{2} (1-\beta) \Psi \right) = \left(1(1+1) \frac{1}{2} (1+\beta) + 1'(1'+1) \frac{1}{2} (1-\beta) \right) \Psi$$

y como $l=j-(1/2)s$, $l'=j+(1/2)s$ y $s^2=1$

$$L^2 \Psi = \left(j(j+1) + \frac{1}{4} - s(j + \frac{1}{2})\beta \right) \Psi$$

APÉNDICE B : CORRECIÓN RELATIVISTA DEL TEOREMA DEL VIRIAL

En mecánica clásica el teorema del virial relativista para un sistema de N partículas establece que (Landau y Lifshitz, 1987)

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^N m_i c^2 \left(1 - v_i^2 / c^2 \right)^{1/2} \quad (\text{B.1})$$

donde E es la energía total, m_i y v_i la masa y velocidad de la partícula i -ésima y c la velocidad de la luz. La línea horizontal indica un promedio temporal.

Si desarrollamos en serie de potencias la raíz cuadrada y quedándonos con los tres primeros términos se tiene :

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^N m_i c^2 \left(1 - \frac{v_i^2}{2 c^2} - \frac{v_i^4}{8 c^4} \right) \quad (\text{B.2})$$

Además como la energía total del sistema es

$$\overline{E} = \overline{U} + \overline{T} + \sum_i m_i c^2 \quad (\text{B.3})$$

donde U es la energía potencial y T la energía cinética, que viene dada por la suma de las energías cinéticas de todas las partículas del sistema

$$T = \sum_i T_i = \sum_i 1/2 m_i v_i^2 \quad (\text{B.4})$$

Combinando las tres últimas expresiones obtenemos

$$\overline{U} + \overline{T} = -\overline{T} - \overline{\sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^4}{8 c^2}} = -\overline{T} - \frac{1}{2 m c^2} \overline{\sum_{i=1}^N T_i} \quad (\text{B.5})$$

donde hemos supuesto que todas las partícula tienen masa m .

La desigualdad de Chebyshev (Abramowitz y Stegun, 1972) establece que

$$N \sum_{i=1}^N a_i b_i \geq \left(\sum_{i=1}^N a_i \right) \left(\sum_{i=1}^N b_i \right) \quad (\text{B.6})$$

entonces haciendo $a_i = b_i = T_i$ se obtiene que

$$\sum_{i=1}^N T_i^2 \geq \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N T_i \right)^2 = \frac{\overline{T}^2}{N} \quad (\text{B.7})$$

y de la desigualdad de Schwarz (Abramowitz y Stegun, 1972)

$$\left(\int_a^b f(x) g(x) dx \right)^2 \leq \int_a^b \left(f(x) \right)^2 dx \int_a^b \left(g(x) \right)^2 dx \quad (\text{B.8})$$

haciendo $f(x)=T(t)$, $g(x)=1$, $a=0$, $b=\tau$, siendo t la variable tiempo y τ la longitud del intervalo temporal sobre la que promediamos, obtenemos que

$$\left(\overline{T} \right)^2 \leq \overline{T^2} \quad (\text{B.9})$$

Al introducir (B.7) y (B.9) en (B.5) se obtiene que

$$\overline{U} \geq - 2 \overline{T} - \frac{(\overline{T})^2}{2 m N c^2} \quad (\text{B.10})$$

si consideramos, en primera aproximación, que la ecuación anterior es una igualdad, tendremos una ecuación de segundo grado en \overline{T} cuya solución es

$$\overline{T} = 2 m N c^2 \left\{ -1 + \left(1 - \overline{U} / (2mNc^2) \right)^{1/2} \right\} \quad (\text{B.11})$$

donde se ha eliminado la solución que lleva a un valor negativo del promedio de la energía cinética. Desarrollando en serie de potencias la raíz cuadrada y quedándonos con los tres primeros términos se obtiene que

$$\overline{T} = - \frac{\overline{U}}{2} - \frac{\overline{U}^2}{16 m N c^2} \quad (\text{B.12})$$

esta expresión puede considerarse una corrección relativista al teorema del virial. Si no se considera el segundo sumando la expresión (B.12) se convierte en el teorema del virial no relativista.

BIBLIOGRAFÍA.

- ABRAMOWITZ, M. & STEGUN, A. I. (1972). *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications. New York.
- ARUDT, R. A. & MAC GREGOR, M. H. (1966). *Methods Comput. Phys.* 6. 253.
- AYMAR, M. CRANCE, M. & KLAPISCH, M. (1970). *J. Phys. (Paris)*. 31. Suppl. C4, 141.
- BARG, R. A. PURCELL, J. E. & GREEN, A. E. S. (1971). *Phys. Rev. A*. 3. 508.
- BASS, J. N. GREEN, A. E. S. & WOOD ADVAN, J. H. (1973). *Quan. Chem.* 7. 263.
- BETHE, H. A. & SALPETER, E. E. (1957). *Quantum Mechanics of One and Two Electron Systems*. Springer-Verlag. Berlin.
- BRANDEN, B. H. & JOACHAIN, C. J. (1983). *Physics of Atoms and Molecules*. Longman Scientific and Technical. USA.
- BUSH, V & CALDWELL, S. H. (1931). *Phys. Rev.* 38. 1898.
- CASAVINSZKY, P. (1973). *Phys. Rev. A*. 8. 1968.
- CHEM, M. H. & CRASEMANN, B. (1973). *Phys. Rev. A*. 8. 7.
- CONDON, E. U. & SHORTLEY, F. (1957). *Theory of Atomic Spectra*. Cambridge University Press. Londres.
- COWAN, R. D. (1981). *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press. Berkeley.
- DAREWYCH, J. W. GREEN, A. E. S. & SELLIN, D. L. (1969). *Phys. Rev. A*. 3. 1.
- FENEUILLE, S. KLAPISCH, M. KOENING, E. & LIBERMAN, S. (1970). *Physica*. 48. 571.
- FERMI, E. (1927). *Rend. Accad. Lincei*. 6. 602.
- FRAGA, S. SAXENA, K. M. S. & KARWOWSKI, J. (1979). *Handbook of Atomic Data*. Elsevier Scientific Publishing Company. New York.

- FOCK, V. (1930). *Z. Phys.* **61**. 126. ; **62**. 795.
- GALINDO, A. Y PASCUAL, P. (1978). *Mecánica Cuántica*. Alhambra. Madrid.
- GANAS, P.S. DUTTA, S.K. & GREEN, A.E.S. (1970a). *Phys. Rev. A*. **2**. 111.
- GANAS, P.S. & GREEN, A.E.S. (1970b). *Phys. Rev. A*. **4**. 182.
- GANAS, P.S. & GREEN, A.E.S. (1973). *J Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **13**. 1171.
- GASPAR, R. (1952). *Acta Phys. Hung.* **II**. 151.
- GLOSSMAN, M.D. & CASTRO, E.A. (1989). *Z. Physik D*. **13**. 89.
- GLOSSMAN, M.D. & CASTRO, E.A. (1990a). *Chem. Phys. Lett.* **167**. 305.
- GLOSSMAN, M.D. & CASTRO, E.A. (1990b). *Chem. Phys. Lett.* **170**. 61.
- GRANT, I.P. MCKENZIE, B.J. NORRINGTON, P.H. MAYERS, D.F. & PYPHER, N.C. (1980). *Comp. Phys. Comm.* **21**. 207.
- GREEN, A.E.S. (1958) *Rev. Mod. Phys.* **30**. 580.
- GREEN, A.E.S. SELLIN, D.L. & ZACHOR, A.S. (1969). *Phys. Rev.* **184**. 1.
- GUNNARSSON, O. & LUNDQVIST, B. (1976). *Phys. Rev. B*. **13**. 4274.
- HAHN, Y. & WATSON, K.M. (1973). *Phys. Rev. A*. **7**. 491.
- HARTREE, D.R. (1928) *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**. 89.
- HERMAN, F & SKILLMAN, S. (1963). *Atomic Structure Calculations*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs. New Jersey.
- HOHENBERG, P. & KOHN, W. (1964). *Phys. Rev.* **136**. 864.
- KAZAKS, P.A. GANAS, P.S. & GREEN, A.E.S. (1972). *Phys. Rev. A*. **6**. 2169.
- KLAPISCH, M. (1967). *C.R. Acad. Sci. Paris*. **265**. 914.
- KLAPISCH, M. (1971). *Comput. Phys. Commun.* **2**. 239.
- KLAPISCH, M. SCHWOB, J.L. FRAENKEL, B.S. & OREG, J. (1977). *J. Opt. Soc. Am.* **67**. 148.
- KOENIG, E. (1972). *Physica*. **62**. 393.

- KOHN,W. & SHAM,L.J. (1965). *Phys. Rev. A.* **140.** 1133.
- LANDAU,L.D. & LIFSHITZ,E.M. (1975). *Teoría Cuántica Relativista. Parte I, Volumen 4.* Reverté. Barcelona.
- LANDAU,L.D. & LIFSHITZ,E.M. (1987). *Teoría Clásica de los Campos. Volumen 2.* Reverté. Barcelona.
- LATTER,R. (1955). *Phys. Rev.* **99.** 510.
- LEE,C. & PARR,R.G. (1987). *Phys. Rev. A.* **35.** 2377.
- LIBERMAN,D.A. CROMER,D.T. & WABER,J.T. (1971). *Comput. Phys. Commun.* **2.** 107.
- LIBERMAN,D.A. WABER,J.T. & CROMER,D.T. (1965). *Phys. Rev. A.* **137.** 27.
- LIBERMAN,D.A. & ZANGWILL,A. (1984). *Comput Phys. Commun.* **32.** 75.
- MANN,J.B. (1968). *Atomic Structure Calculations I, Hartree Fock Energy Result for the Elements Hydrogen to Lawrencium.* LA-3690.
- MENZEL,D.H. (1960). *Fundamental Formulas of Physics. Volumen II.* Dover Publications, INC. New York.
- MESSIAH,A. (1975). *Mecánica Cuántica. Tomo II.* Tecnos. Madrid.
- MOLIERE,G. (1947). *Z. Naturforsch. Teil A.* **2.** 133.
- NELDER,J.A. & MEAD,R. (1965). *Computer Journal.* **7.** 308.
- PURCELL,J.E. BARG,R.A. & GREEN,A.E.S. (1970). *Phys. Rev. A.* **2.** 107.
- RAJAGOPAL,A.K. (1980). *Advan. Chem. Phys.* **41.** 59.
- ROGERS,F.J. (1974). *Phys. Rev. A.* **90.** 2441.
- ROGERS,F.J. (1981). *Phys. Rev. A.* **23.** 1008.
- ROGERS,F.J. & DEWITT,P. (1973). *Phys. Rev. A.* **8.** 1061.
- ROGERS,F.J. WILSON,B.G. & IGLESIAS,C.A. (1988). *Phys. Rev. A.* **38.** 5007.
- ROOTHAAN,C.C.J. & BAGUS,P.S. (1963). *Methods Comput. Phys.* **2.** 47.
- SALVAT,F. MARTINEZ,J.D. MAYOL,R.D. & PARELLADA,J. (1987). *Phys. Rev. A.* **36.** 467.

- SAMPSON, D.H. ZHANG, H.L. & FONTES, C.J. (1990). *Atom Data Nucl Data Tables*. **44**. 209.
- SAMPSON, D.H. ZHANG, H.L. MOHANTY, A.K. & CLARK, R.E.H. (1989). *Phys. Rev. A*. **40**. 604.
- SANCHEZ DEL RIO, C. (1983). *An. Fis. A*. **79**. 200. 40.
- SANCHEZ DEL RIO, C. YUNTA, J. Y RODRIGUEZ MAYQUEZ, E. (1975). *J. Phys. B*. **8**. 2588.
- SANCHEZ DEL RIO, C. YUNTA, J. Y RODRIGUEZ MAYQUEZ, E. (1982). *An. Fis. A*. **78**. 40.
- SAWADA, T. PURCELL, J.E. & GREEN, A.E.S. (1971). *Phys. Rev. A*. **4**. 193.
- SCHEIDEMANN, A. & DREIZLER, R.M. (1986). *Z. Physik D*. **2**. 43.
- SIEGBAHN, K. (1967). *E.S.C.A. Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Almquist-Wiksells Bokh, A.B. Uppsala.
- SLATER, J.C. (1960). *Quantum Theory of Atomic Structure*. Mc-Graw Hill. New York.
- SOBELMAN, I.I. (1992). *Atomic Spectra and Radiative Transitions*. Spriger-Verlag. Berlin.
- SOMMERFELD, A. (1932). *Rend. Accad. Lincei*. **6**. 788.
- SZYDLIK, P.P. & GREEN, A.E.S. (1974). *Phys. Rev.* **9**. 1885.
- THOMAS, L.H. (1927). *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23**. 542.
- VON BARTH, U. & HEDIN, L. (1972). *J. Phys.* **C5**. 1629.
- VON TLITZ, T. (1955). *Ann. Phys.* **15**. 186.
- WALLANCE, S.J. BERG, R.A. & GREEN, A.E.S. (1973). *Phys. Rev. A*. **7**. 1616.
- WANG, W.P. & PARR, R.G. (1976). *Phys. Rev. A*. **16**. 409.
- YIN, L.I. ADLER, I. CHEM, M.H. & CRASEMANN, B. (1973). *Phys. Rev. A*. **7**. 897.
- YNDURAIN, F.J. (1990). *Mecánica Cuántica Relativista*. Alianza Editorial. Madrid.

YONEI,K. & TOMISHIMA,Y. (1965). *J. Phys. Soc. Japan.* **20.** 709.; 1051.

YUNTA,J. Y RODRIGUEZ MAYQUEZ,E. (1974a). *Orbitales.* Junta de Energía Nuclear. Report JEN-264. Madrid.

YUNTA,J. RODRIGUEZ MAYQUEZ,E. Y SANCHEZ DEL RIO,C. (1973). *An. Fis.* **69.** 380.

YUNTA,J. RODRIGUEZ MAYQUEZ,E. Y SANCHEZ DEL RIO,C. (1974b). *Phys. Rev. A.* **9.** 1483.

ZHANG,H.L. SAMPSON,D.H. & FONTES,C.J. (1990). *Atom Data Nucl Data Tables.* **44.** 31.