Cálculo de la energía del estado base para el átomo de Helio a través del método variacional

Nieto Castellanos, Jaime Fabián

Rave Franco, Geovanny Alexander

El Hamiltoniano del átomo de Helio es

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{r_1} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{r_2}}_{\text{Suma de dos hamiltonianos hidrogenoides}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{\text{Repulsión eléctrica}} \tag{1}$$

Pues para el Helio $Z = 2$ y asumimos que la masa nuclear es lo suficientemente grande que podemos depreciar el término de energía cinética nuclear.

Dado que con el método variacional

$$Q(\psi) = \frac{\langle\psi| H |\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0 \tag{2}$$

con E_0 el valor de la energía del estado base. Suponiendo entonces que ψ es una función de onda con parámetro η, entonces buscamos minimizar Q respecto a η para así encontrar el valor de la energía del estado base. Pero primero, debemos hallar Q.
Podemos reescribir (1) sumando y restando el término $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\eta}{r_1} + \frac{\eta}{r_2}\right)$, de esta forma reescribimos el hamiltoniano como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\eta}{r_1} + \frac{\eta}{r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\eta - 2}{r_1} + \frac{\eta - 2}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\right) \tag{3}$$

Y al considerar la función de onda normalizada

$$\Psi = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2) \text{ con } \phi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\eta}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\eta r}{a_0}} \tag{4}$$

tenemos que $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ y por lo tanto solamente nos hace falta calcular $\langle\Psi| H |\Psi\rangle$, lo cual haremos por partes, primero, calculamos el valor esperado de la parte hidrogenoide, y luego con los demás términos, dejando el término de repulsión eléctrica como hasta el final.

La ecuación (3) tiene dos términos tipo hidrogenoides, es decir, dos términos que van como

$$\hat{H}_{hidr} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 - \frac{\eta e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \tag{5}$$

Vamos a calcular $\langle\phi_{1s}| \hat{H}_{hidr} |\phi_{1s}\rangle$.

El laplaciano de ϕ_{1s} en esféricas es

$$
\begin{aligned}
\nabla^2\phi_{1s}(r) &= \frac{1}{r^2}\partial_r\left(r^2\partial_r\left[\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\eta}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{\eta r}{a_0}}\right]\right)\\
&= -\frac{\eta}{a_0}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\eta}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{r^2}\partial_r\left(r^2e^{-\frac{\eta r}{a_0}}\right)\\
&= -\frac{\eta}{a_0}\frac{2}{r}\phi_{1s}(r)+\frac{\eta^2}{a_0^2}\phi_{1s}(r)
\end{aligned}
$$

y como $a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$ entonces

$$
\begin{aligned}
\hat{H}\phi_{1s}(r) &= \frac{\hbar^2}{m}\frac{\eta}{a_0}\frac{1}{r}\phi_{1s}(r)-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\eta^2}{a_0^2}\phi_{1s}(r)-\frac{\eta\hbar^2}{ma_0}\frac{1}{r}\phi_{1s}(r)\\
&= -\frac{\eta^2e^2}{8\pi\varepsilon_0a_0}\phi_{1s}(r) \qquad (6)
\end{aligned}
$$

Por lo tanto

$$
\langle\phi_{1s}|\,\hat{H}_{hidr}\,|\phi_{1s}\rangle = -\frac{\eta^2e^2}{8\pi\varepsilon_0a_0} \qquad (7)
$$

pues ϕ_{1s} está normalizada.
Pero, como

$$
|\Psi\rangle = |\phi_{1s}\rangle_1\otimes|\phi_{1s}\rangle_2 \qquad (8)
$$

en donde $|\phi_{1s}\rangle_1$ vive en el espacio de hilbert del electrón 1 y $|\phi_{1s}\rangle_2$ del electrón dos.
Por lo tanto, de (3), usando (7) y (8), obtenemos que

$$
\langle\Psi|\,H\,|\Psi\rangle = -\frac{\eta^2e^2}{4\pi\varepsilon_0a_0}+\langle\Psi|\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\eta-2}{r_1}\,|\Psi\rangle+\langle\Psi|\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\eta-2}{r_2}\,|\Psi\rangle+\langle\Psi|\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\,|\Psi\rangle \qquad (9)
$$

por lo que nos falta calcular los últimos valores esperados.

Calculemos ahora el valor esperado de los términos que van como

$$
\langle\Psi|\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\eta-2}{r}\,|\Psi\rangle.
$$

Calculemos primero para $\langle\phi_{1s}|\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\eta-2}{r}\,|\phi_{1s}\rangle$.

Desarrollando explícitamente el valor esperado, tenemos que

$$
\begin{aligned}
\langle\phi_{1s}|\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2-\eta}{r}\,|\phi_{1s}\rangle &= \int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\frac{1}{\pi}\left(\frac{\eta}{a_0}\right)^3e^{-2\frac{\eta r}{a_0}}\frac{(2-\eta)e^2}{4\pi\varepsilon_0r}r^2sin(\theta)drd\theta d\phi\\
&= \left(\frac{\eta}{a_0}\right)^3\frac{(2-\eta)e^2}{\pi\varepsilon_0}\int_0^\infty e^{-2\frac{\eta r}{a_0}}rdr \qquad (10)
\end{aligned}
$$

Pero, es fácil demostrar, integrando por partes, que

$$
\int_0^\infty x^ne^{-bx}dx=\frac{n!}{b^{n+1}}, \qquad (11)
$$

así que, usando (11)

$$
\int_0^\infty e^{-2\frac{\eta r}{a_0}}rdr=\frac{a_0^2}{4\eta^2}. \qquad (12)
$$

Por lo tanto, sustituyendo este resultado en (10) obtenemos que

$$\langle\phi_{1s}|\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2-\eta}{r}\,|\phi_{1s}\rangle=\frac{\eta(2-\eta)e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \tag{13}$$

Por lo que, usando este resultado y usando (8), obtenemos que (9) queda como

$$\langle\Psi|\,H\,|\Psi\rangle=-\frac{\eta^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}+\frac{\eta(\eta-2)e^2}{2\pi\varepsilon_0 a_0}+\langle\Psi|\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\,|\Psi\rangle\,. \tag{14}$$

Ahora debemos calcular el valor esperado del término

$$H_{12}\equiv\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}, \tag{15}$$

para lo cual utilizaremos el teorema de adición de armónicos esféricos, que nos indica que

$$\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}=\sum_{l=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}\sum_{m=-l}^{m=l}Y_{lm}^*(\theta_1,\phi_1)Y_{lm}(\theta_2,\phi_2). \tag{16}$$

Entonces

$$\langle\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)|H_{12}|\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)\rangle=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int_0^\infty r_1^2dr_1\int_0^\infty r_2^2|R_{1s}(r_1)|^2|R_{1s}(r_2)|^2\sum_{l=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}dr_2\times$$
$$\sum_{m=-l}^{m=l}\int\int Y_{00}^*(\theta_1,\phi_2)Y_{00}^*(\theta_2,\phi_2)Y_{lm}^*(\theta_1,\phi_2)Y_{lm}(\theta_2,\phi_2)Y_{00}(\theta_1,\phi_2)Y_{00}(\theta_2,\phi_2)d\Omega_1d\Omega_2. \tag{17}$$

Para resolver la parte angular recordemos que

$$Y_{00}(\theta,\phi)=\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{\pi}}, \tag{18}$$

con lo cual

$$\int\int Y_{00}^*(\theta_1,\phi_2)Y_{00}^*(\theta_2,\phi_2)Y_{lm}^*(\theta_1,\phi_2)Y_{lm}(\theta_2,\phi_2)Y_{00}(\theta_1,\phi_2)Y_{00}(\theta_2,\phi_2)d\Omega_1d\Omega_2=\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\times$$
$$\int Y_{00}(\theta_1,\phi_1)Y_{lm}^*(\theta_1,\phi_1)d\Omega_1\int Y_{lm}(\theta_2,\phi_2)Y_{00}^*(\theta_2,\phi_2)d\Omega_2=\frac{1}{4\pi}\delta_{l0}\delta_{m0}. \tag{19}$$

Sustituyendo esta integral en la ecuación (17) se obtiene:

$$\langle\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)|H_{12}|\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)\rangle=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{4\pi}{2(0)+1}\frac{1}{4\pi}\int_0^\infty r_1^2dr_1\int_0^\infty r_2^2|R_{1s}(r_1)|^2|R_{1s}(r_2)|^2\frac{r_<^0}{r_>^{0+1}}dr_2. \tag{20}$$

Por lo tanto

$$\langle\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)|H_{12}|\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)\rangle=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int_0^\infty r_1^2dr_1\int_0^\infty r_2^2|R_{1s}(r_1)|^2|R_{1s}(r_2)|^2\frac{1}{r_>}dr_2. \tag{21}$$

Para evaluar esta inegral, separaremos la integral sobre r_1 en dos partes:

$$\int_0^\infty(...)dr_1=\int_0^{r_2}(...)dr_1+\int_{r_2}^\infty(...)dr_1. \tag{22}$$

En la primera integral del lado derecho de la igualdad se satisface $r_1<r_2\Rightarrow r_>=r_2$, mientras que en la segunda integral $r_2<r_1\Rightarrow r_>=r_1$. De esta forma, la ecuación (21) se puede escribir como

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left[\int_0^\infty\int_0^{r_2} r_1^2 r_2^2 |R_{1s}(r_1)|^2 |R_{1s}(r_2)|^2 \frac{1}{r_2} dr_1 dr_2 + \int_0^\infty\int_{r_2}^\infty r_1^2 r_2^2 |R_{1s}(r_1)|^2 |R_{1s}(r_2)|^2 \frac{1}{r_1} dr_1 dr_2\right]. \tag{23}$$

Recordemos además que

$$R_{1s}(r) = 2\left(\frac{\eta}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\eta r/a_0}. \tag{24}$$

Para calcular las integrales se hace uso de Mathematica (código mostrado en la figura 1) y se obtiene finalmente:

$$\langle\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)|H_{12}|\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)\rangle = \frac{5\eta}{8a_0}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \tag{25}$$

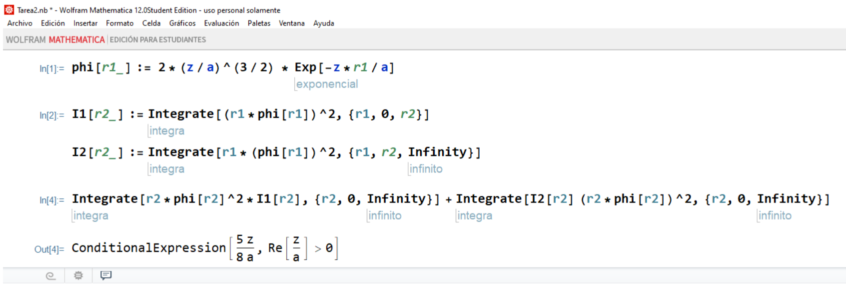

Figura 1: Código usado para calcular la ecuación (23)

Finalmenete tenemos todos los valores de expectación del hamiltoniano H, sumándolos se obtiene como resultado

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle = -\frac{2\eta^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} - \frac{2\eta(2-\eta)e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{5\eta}{8a_0}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{\eta e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\left[-\eta - 2(2-\eta) + \frac{5}{8}\right] = \frac{\eta e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\left(\eta - \frac{27}{8}\right). \tag{26}$$

Ahora debemos encontrar el valor de η que minimiza a $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$, entonces, derivando:

$$\frac{\partial\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\partial\eta} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\left(2\eta - \frac{27}{8}\right) = 0. \tag{27}$$

Con lo cual se encuentra que el parámetro que minimiza a $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ es

$$\eta = \frac{27}{16}. \tag{28}$$

Para poder hacer el cálculo explícito es más sencillo usar $\hbar$ y α, que se relacionan con la carga y la permitividad del vacío mediante:

$$\alpha\hbar c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \tag{29}$$

Tomando

$$\begin{aligned} \alpha &= 7.2973525693 \times 10^{-3} \\ \hbar c &= 179.3269804 MeV \cdot fm \\ a_0 &= 52,917.7210903 fm \end{aligned}$$

Se obtiene $E_0 \approx -77.5eV$. La diferencia respecto al valor experimental de -79eV es

$$\left(\frac{|-77.5+79|}{77.5} \times 100 \right) \% = 1.95\,\%.$$