Física Atómica

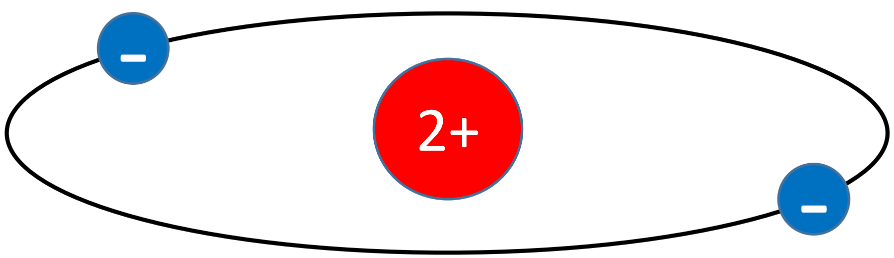
Clase 17

Átomo con 2 electrones

- Tres partículas interactuantes
- No hay solución exacta
- Soluciones aproximadas (numéricas!!!)

¿Solución exacta?

- Estilo Bohr
- 2 electrones en el mismo estado
- Diametralmente opuestos



Ecuación de Schrödinger

- Funciona con una sola posición “r”
- En hidrógeno: 1 vector (posición relativa protón-electrón)
- En helio: al menos 2 vectores posición

- ¿qué hacemos?

Douglas Hartree (1897 – 1958)

- Simetría esférica
- Solo interacción de Coulomb
- Cálculo iterativo

Hartree

- Electrones se llaman A y B

- Calcular $R_{\mathbf{1}}(r_A)$ para A (inicialmente: como en H)
- Calcular E_{A1} y $P_{\mathbf{1}}(r_A)$ para A
- Calcular la distribución de carga debida al núcleo + A
- Calcular el potencial $V_{\mathbf{1}}(r_A)$ debido a dicha distribución
- Resolver Schrödinger para B, usando el potencial $V_{\mathbf{1}}(r_A)$
- Obtener $E_{B\mathbf{1}}$ $R_{\mathbf{1}}(r_B)$ $P_{\mathbf{1}}(r_B)$

Hartree

- Con $R_{\mathbf{1}}(r_B)$ calcular la distribución de carga del núcleo + B
- Calcular el potencial $V_{\mathbf{1}}(r_B)$ producido por dicha distribución
- Resolver Schrödinger para A usando el potencial $V_{\mathbf{1}}(r_B)$
- Obtener $E_{A\mathbf{2}}$ $R_{\mathbf{2}}(r_A)$ $P_{\mathbf{2}}(r_A)$

- Etc…
- …hasta que las E_A convergen a un valor y las E_B a otro

Tarea 7

Solución numérica de Schrödinger para el helio.

Calcular la energía y la función de onda
para el estado $1s^2$

Detalles

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V)R - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2}R = 0$$

- Siempre ($\ell = 0$) (por ahora)
- A y B en el mismo estado!
- No hay que distinguir entre A y B.
- Con el $V_i(r)$ calcular $R_{i+1}(r) \rightarrow P_{i+1}(r) \rightarrow V_{i+1}(r)$

Detalles

$$\frac{\partial^2 R}{\partial u^2} = -\frac{2}{u}\frac{\partial R}{\partial u} - \left[\varepsilon - \frac{V(u)}{E_0}\right] R$$

$$V = -\frac{ZG}{r} \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e G} \qquad 1\,Ry = \frac{G}{2a_0}$$

- Coordenada adimensional: $u = Zr/a_0$
- Unidad de energía $E_0 = Z^2$ Rydberg $= Z^2 \times 13{,}6$ eV
- Ahora $Z = 2$
- De nuevo $\varepsilon = E/E_0$
- La <u>forma</u> de R(r) debe parecerse a la de hidrógeno

Cálculo del potencial

El potencial consta de 2 partes:

- V debido al núcleo $= -ZG/r$
- V debido al otro electrón $= -\int E \, dr$ siendo E el campo eléctrico debido a la carga encerrada

Cálculo del potencial

Energía potencial inicial:

Suponemos que el electrón A está en el núcleo:

$$V(r) = q\,\frac{-Q}{4\pi\varepsilon_0 r} = (-e)\,\frac{-(2e-e)}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{G}{r}$$

$$E_0 = \frac{Z^2 G}{2\,a_0}$$

$$\frac{V(r)}{E_0} = \frac{2\,a_0}{Z^2 r} = \frac{2}{Z}\frac{1}{u} = \frac{1}{u}$$

Cálculo del potencial:

- Con ese potencial inicial se calcula la función de onda R(u) del electrón B.
- Se define una constante de normalización "N"
- En cada valor de "u" se calcula $P = NR^2u^2$
- En cada valor de "u" se calcula
- $Q_i = \int P\, du = Q_{i-1} + P_i \Delta u$
- Se ajusta "N" para que $Q \rightarrow 1$ (para u grande)
- -eQ es la carga encerrada dentro de "u"

Cálculo del potencial

- El campo eléctrico producido por el electrón B es

$$E = eQ/4\pi\varepsilon_0 r^2$$

- Eso genera un cambio de potencial $E\,\Delta r$
- Cambio de energía potencial: $\Delta V = -\,e\,E\,\Delta r$
- $\Delta V = (GQ/r^2)\,\Delta r$
- $V_{\mathbf{i+1}} = V_{\mathbf{i}} - (Q/u^2)\,\Delta u$
- Hay que fijar un V inicial (u=0) tal que $V \rightarrow 0$ en $u \rightarrow \infty$
- Esto da el potencial debido al electrón B.

Cálculo del potencial

- El potencial debido al núcleo es simplemente
- $V = -2/u$
- En cada “u” se calcula el potencial total
- Debe tender a cero para “u” grande
- Luego ese potencial obtenido se usa en la Ecuación de Schrödinger para la siguiente iteración.
- En cada iteración se busca la energía que haga converger la función de onda
- Hasta que ε converge a un valor final.

Resumen de cálculos con Z=2

$u_{i+1} = u_i + \Delta u$

$R_{i+1} = R_i + R'_i \, \Delta u$

Función de onda radial del electrón "A"

$R'_{i+1} = R'_i + R''_i \, \Delta u$

$R'' = -(2/u)\, R' - (\varepsilon - V(u)/E_0)\, R$

$P = u^2 R^2$

Oficialmente P debería incluir 4π pero da igual no ponerlo porque de todos modos hay que normalizarlo luego.

$S(u) = \int P \, dw$ (desde w=0 hasta w=u)

S es la probabilidad de que el electrón "A" esté dentro del radio u

$S_{i+1} = S_i + P_i \, \Delta u$

S_∞ = el límite al que tiende S para "u" grande

$Q_i = -S_i / S_\infty$

Q es la "parte" de la carga eléctrica del electrón "A" que se encuentra encerrada dentro del radio u

Resumen de cálculos con Z=2

Potencial debido al electrón "A":

Hay que elegir un V_0 = potencial en u=0

$V_{i+1} = V_i + (Q_i / u_i^2)\, \Delta u$

Hay que ajustar V_0 para que V tienda a cero en u grande

Potencial debido al núcleo:

$V_i = -2 / u_i$

Potencial total = la suma de los dos anteriores

Este potencial total es el que siente el electrón "B".
Hay que usarlo en Schrödinger para la siguiente iteración.