

Autoevaluación I. Análisis de sistemas de dos electrones

1. Analiza los datos de la tabla 1.3 (página 25 de los apuntes disponibles en Moodle). Dicha tabla recoge distintos sistemas con dos electrones, junto con diferentes valores de energía del estado fundamental.

(a) Añadir una nueva columna a la tabla que recoja los valores de la energía del estado fundamental usando el modelo de partícula independiente junto al apantallamiento de los electrones.

(b) Representar gráficamente, para cada sistema, los valores de la energía obtenidos con los métodos de partícula independiente, perturbativo, variacional sencillo y el valor exacto indicados en la tabla. Añade también la nueva columna.

(c) Calcular y representar la diferencia relativa de cada método respecto al valor exacto proporcionado.

(d) Hacer un análisis comparativo de los resultados obtenidos, indicando el método que mejores resultados proporcione, impacto del término repulsivo en función de Z , posibles mejoras, etc.

(a)

En el modelo de partícula independiente, tenemos el Hamiltoniano sin perturbar siguiente,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^2 \frac{Z}{r_i}$$

Si añadimos apantallamiento, introducimos un potencial $V(r)$ central, que debemos elegir de forma que el efecto de la perturbación H' sobre los niveles sin perturbar sea pequeño.

Sabemos que el efecto neto de un electrón sobre el otro es el de apantallar la carga del núcleo. Por tanto, una elección sencilla y conveniente de tomar el potencial central será

$$V(r) = -\frac{Z-S}{r} \equiv -\frac{Z_e}{r}$$

donde S es un parámetro denominado constante de apantallamiento y $Z_e = Z - S$ es la carga efectiva que siente cada electrón resultante de la carga nuclear y el efecto de apantallamiento de carga, inducido por el otro electrón. Supondremos que $S = 0.30$.

Como el potencial es tipo coulombiano, la expresión de las energías monoparticulares será la misma que el caso sin apantallamiento, pero sustituyendo Z por Z_e , tal que

$$E_{n_i} = -\frac{1}{2} \frac{(Z-S)^2}{n_i^2}$$

Luego, la energía del estado fundamental será,

$$E_0 = -\frac{Z_e^2}{2} - \frac{Z_e^2}{2} = -Z_e^2 = (Z-S)^2 = (Z-0.30)^2$$

A continuación vamos a escribir un código para calcular esta energía.

In[489]:=

```
Z = {1, 2, 3, 4, 5, 6};  
E0 = -(Z-0.30)^2;  
Print["Los valores de la energía con apantallamiento son: ", E0]
```

Los valores de la energía con apantallamiento son: {-0.49, -2.89, -7.29, -13.69, -22.09, -32.49}

Luego, tendremos la tabla 1.3 con la nueva columna como:

	Part. indep	Apantallamiento	Perturbativo	Variacional	Exacto
H^-	-1	-0.49	-0.375	-0.473	-0.528
He	-4	-2.89	-2.75	-2.848	-2.904
Li^+	-9	-7.29	-7.125	-7.222	-7.28
Be^{+2}	-16	-13.69	-13.5	-13.6	-13.66
B^{+3}	-25	-22.09	-21.88	-21.97	-22.03
C^{+4}	-36	-32.49	-32.25	-32.35	-32.41

Tabla 1: Tabla 1.3 de los apuntes de Moodle con la columna de la energía de partícula independiente junto al apantallamiento añadida y calculada anteriormente.

(b)

Vamos a crear ahora el código para representar gráficamente los valores de energía de la Tabla 1.

In[484]:=

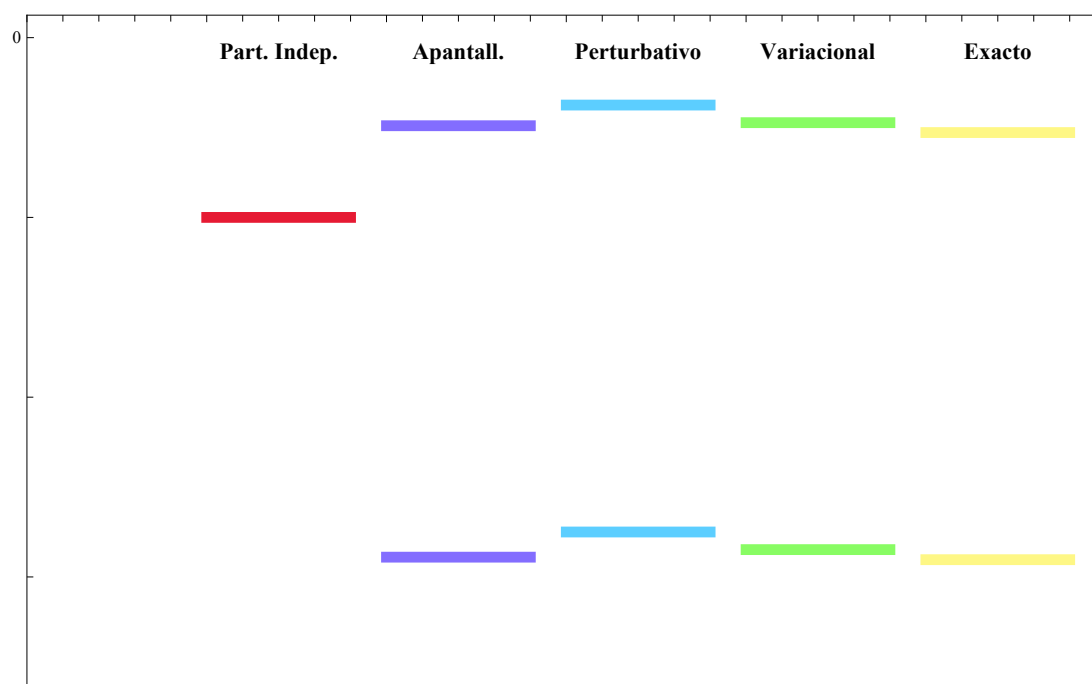
```
energias={{-1, -4, -9, -16, -25, -36},(*Método 1*)
{-0.49, -2.89, -7.29, -13.69, -22.09, -32.49},(*Método 2*)
{-0.375, -2.75, -7.125, -13.5, -21.88, -32.25},(*Método 3*)
{-0.473, -2.848, -7.222, -12.6, -21.97, -32.35},(*Método 4*)
{-0.528, -2.904, -7.28, -13.66, -22.03, -32.41}(*Método 5*)};

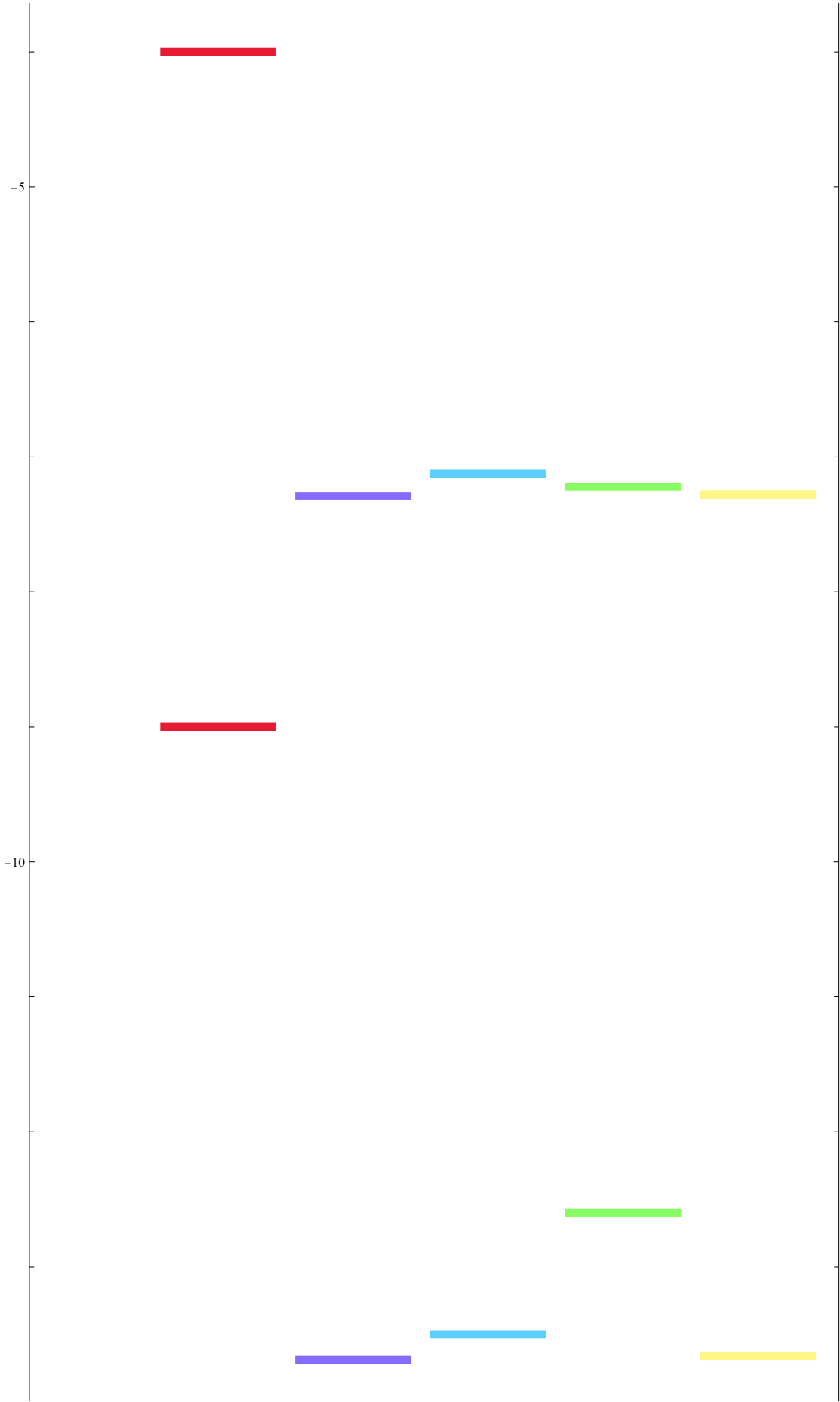
nombresMetodos={"Part. Indep.", "Apantall.", "Perturbativo", "Variacional", "Exacto"};

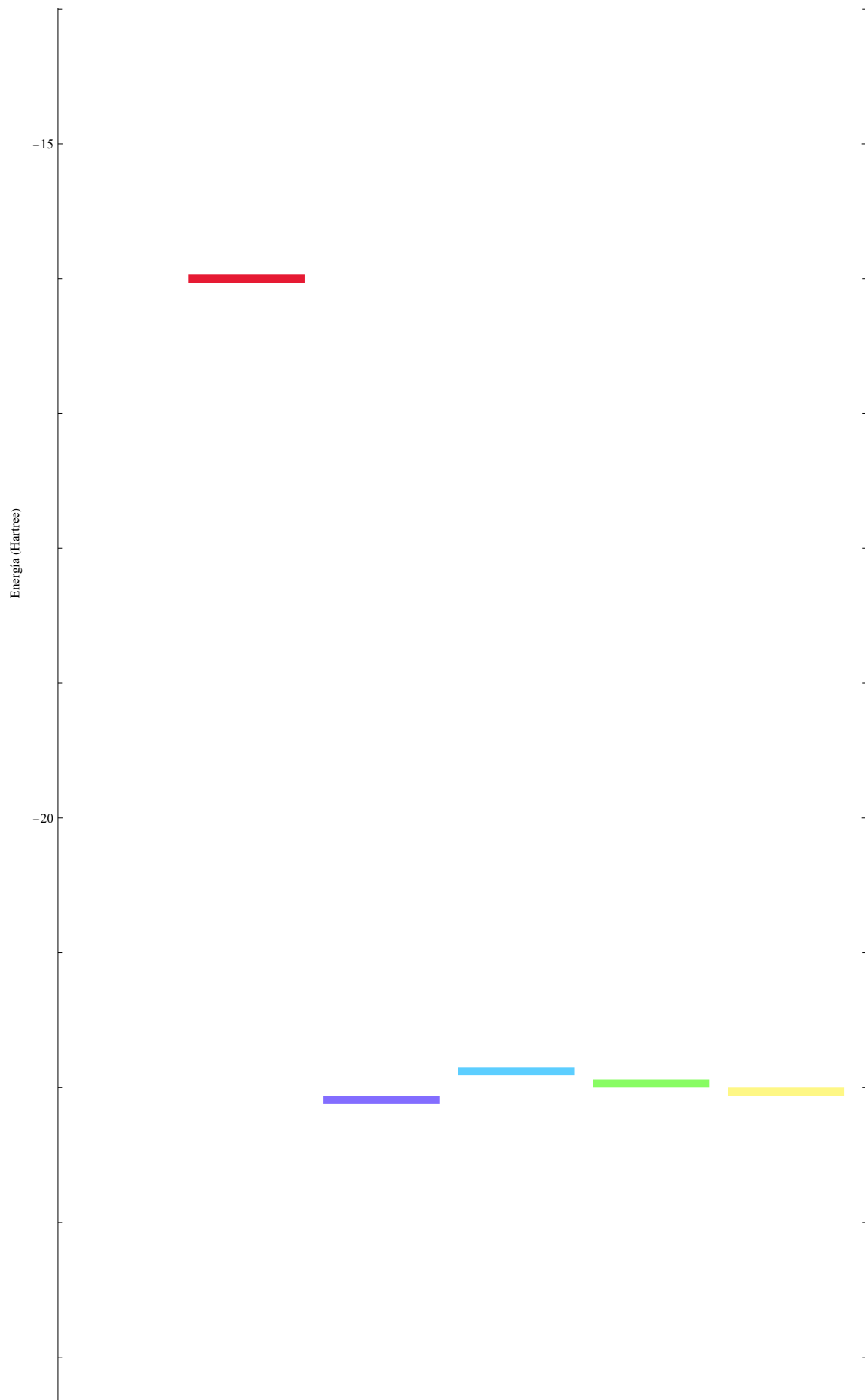
(*Generar colores automáticamente según el número de métodos*)
numMetodos=Length[energias];
colores=ColorData["BrightBands"][#]&/@Subdivide[numMetodos];

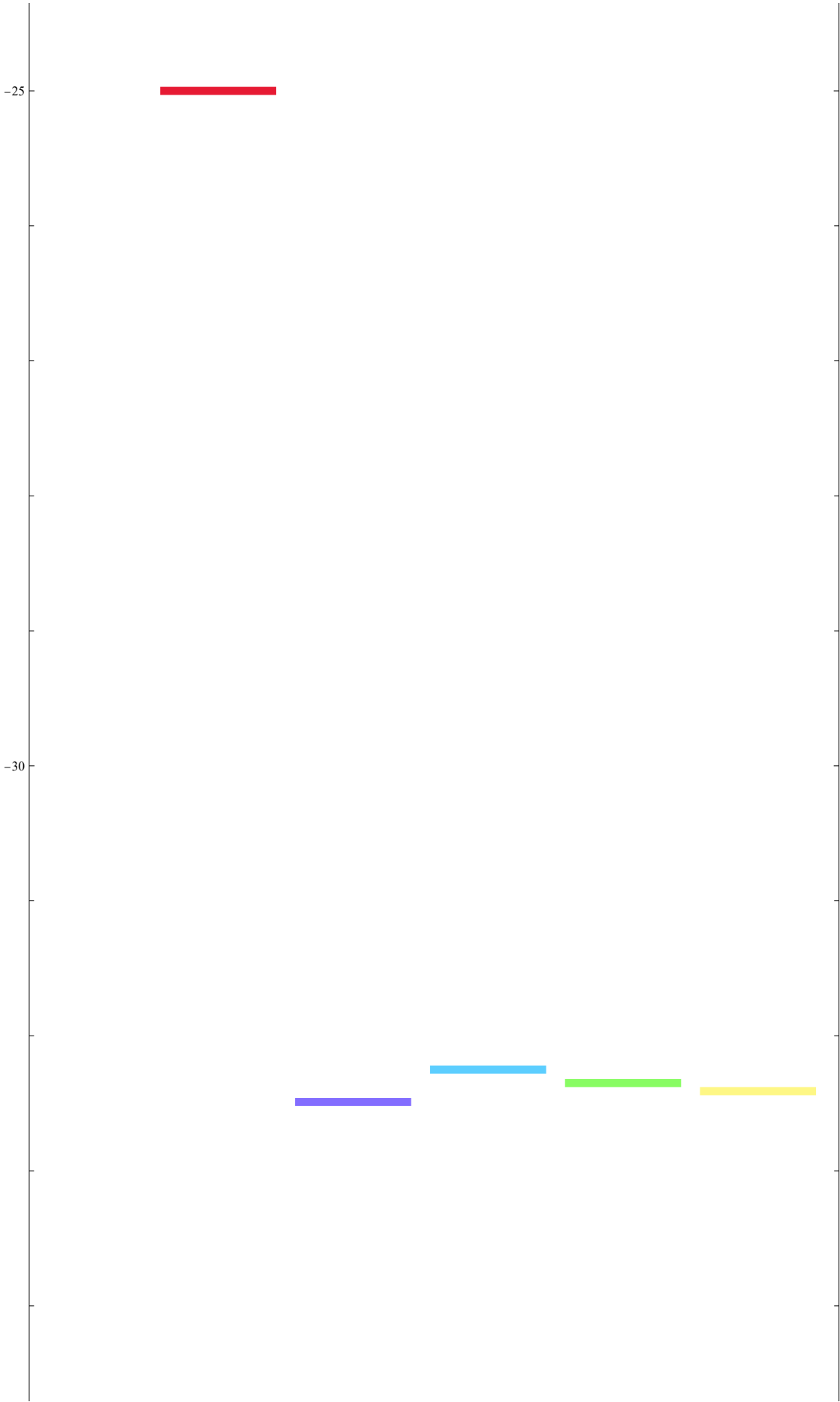
(*Crea la gráfica*)
grafica=Graphics[Table[{Table[{colores[[i]],Thickness[0.01],Line[{i,0.8},{i+0.8,0.8}]}&/@energias[[i]],{
Table[Text[Style[nombresMetodos[[i]],12,Bold],{i+0.4,Max[Flatten[energias]]+0.3}],{i,numMetodos}],
PlotRange->{{0,numMetodos+1},{Min[Flatten[energias]]-0.2,Max[Flatten[energias]]+0.5}},
Frame->True,FrameLabel->{"Métodos","Energía (Hartree)"},ImageSize->600]
```

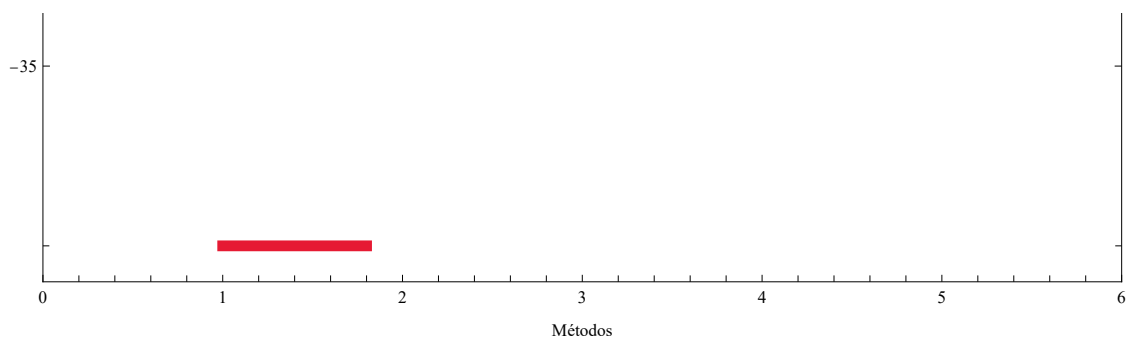
Out[488]=











En este espectro de energías hemos representado los valores de la **Tabla 1** en el mismo gráfico, para ver las diferencias de forma más clara.

(c)

Ahora vamos a presentar el código para calcular la diferencia relativa de cada método respecto al valor exacto de la energía. Usaremos la fórmula de la diferencia relativa siguiente,

$$\Delta(\%) = \left| \frac{E_{metodo} - E_{exacta}}{E_{exacta}} \right| \cdot 100$$

In[477]:=

```
(* Sistemas atómicos dielectrónicos *)
atomos = {"H-", "He", "Li+", "Be2+", "B3+", "C4+"};
(* Valor exacto de la energía del estado fundamental para los diferentes átomos *)
valorExacto = {-0.528, -2.904, -7.28, -13.66, -22.03, -32.41};
(* Energías calculadas con diferentes métodos *)
energias = {
  {"Part. Indep.", {-1, -4, -9, -16, -25, -36}},
  {"Apantall.", {-0.49, -2.89, -7.29, -13.69, -22.09, -32.49}},
  {"Perturbativo", {-0.375, -2.75, -7.125, -13.5, -21.88, -32.25}},
  {"Variacional", {-0.473, -2.848, -7.222, -13.6, -21.97, -32.35}}
};

(* Calcular diferencias relativas porcentuales *)
diferenciasRelativas = Table[
  {metodos[[1]], 100 * Abs[(metodos[[2]] - valorExacto)/valorExacto]},
  {metodos, energias}
];
```

Ahora representamos los valores obtenidos en una tabla.

In[481]:=

```
(* Tabla con colorines *)
tablaProfesional = Table[
  metodo = diferenciasRelativas[[i, 1]];
  errores = diferenciasRelativas[[i, 2]];

  Join[
    {Style[metodo, FontWeight → Bold, Black]},
    Table[
      Style[NumberForm[errores[[j]], {4, 1}], 11,
      FontColor → Which[
        errores[[j]] < 1, Green,      (* Verde: excelente *)
        errores[[j]] < 5, Yellow,    (* Amarillo: decente *)
        errores[[j]] < 15, Orange,  (* Naranja: regular *)
        True, Red                    (* Rojo: fatal *)
      ]],
      {j, Length[errores]}]
    ],
    {i, Length[diferenciasRelativas]}
  ];

Grid[
  Prepend[tablaProfesional,
    Prepend[Map[Style[#, Bold, White] &, atomos],
    Style["Método", Bold, White, FontSize → 12]]],
  Frame → All,
  Alignment → Center,
  Background → {None, {Black, {RGBColor[0.55, 0.55, 0.45]}}},
  ItemSize → {All, 1.4},
  Dividers → All,
  FrameStyle → GrayLevel[0.3],
  ImageSize → 800
]
```

Out[482]=

Método	H ⁻	He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺
Part. Indep.	89.4	37.7	23.6	17.1	13.5	11.1
Apantall.	7.2	0.5	0.1	0.2	0.3	0.2
Perturbativo	29.0	5.3	2.1	1.2	0.7	0.5
Variacional	10.4	1.9	0.8	0.4	0.3	0.2

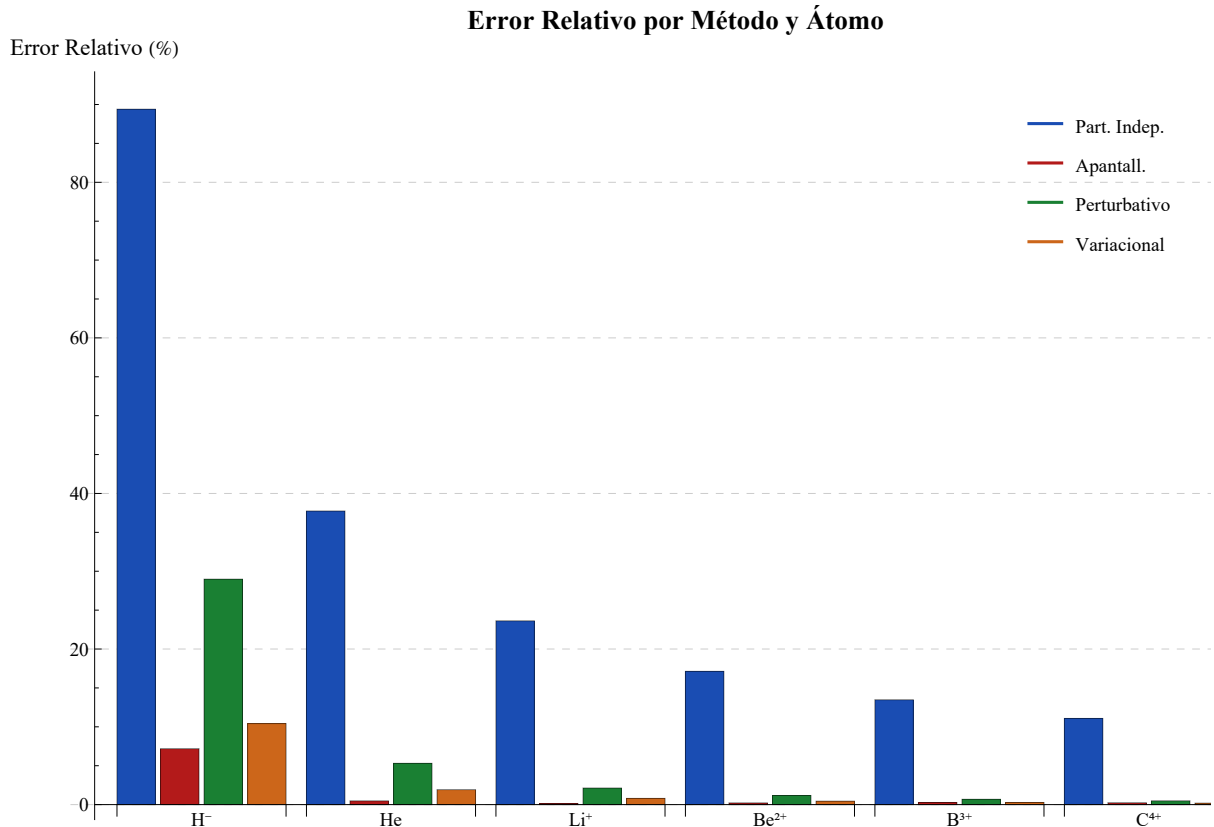
Tabla 2: Esta tabla representa los valores de los errores relativos de cada método respecto al valor exacto, con cada átomo. El color verde representa que el error es excelente, el naranja representa que es decente, el amarillo que es mejorable y el rojo que es horrible.

Ahora vamos a escribir el código para representar estos errores relativos .

In[483]:=

```
(* Gráfico con leyenda usando Legended - compatible *)
graficoProfesional = Legended[
  BarChart[
    diferenciasRelativas[[All, 2]] // Transpose,
    ChartLabels → {
      Placed[atomos, Axis],
      None
    },
    ChartLayout → "Grouped",
    ChartStyle → {
      RGBColor[0.1, 0.3, 0.7], (* Azul oscuro *)
      RGBColor[0.7, 0.1, 0.1], (* Rojo oscuro *)
      RGBColor[0.1, 0.5, 0.2], (* Verde oscuro *)
      RGBColor[0.8, 0.4, 0.1]  (* Naranja oscuro *)
    },
    PlotLabel → Style["Error Relativo por Método y Átomo",
      FontFamily → "Times", 14, Bold],
    AxesLabel → {
      Style["Átomo Dielectrónico", FontFamily → "Times", 12],
      Style["Error Relativo (%)", FontFamily → "Times", 12]
    },
    GridLines → {None, Automatic},
    GridLinesStyle → Directive[GrayLevel[0.8], Dashed],
    ImageSize → 750,
    BaseStyle → {FontFamily → "Times", FontSize → 10}
  ],
  Placed[
    LineLegend[
      {RGBColor[0.1, 0.3, 0.7], RGBColor[0.7, 0.1, 0.1],
       RGBColor[0.1, 0.5, 0.2], RGBColor[0.8, 0.4, 0.1]},
      energias[[All, 1]],
      LegendLayout → "Column",
      LabelStyle → {FontFamily → "Times", FontSize → 10}
    ],
    {{0.85, 0.85}}
  ]
]
```


Out[483]=



(d)

Observamos que:

- El método de partícula independiente es el que más discrepa de todos, cosa que tiene sentido, pues es la aproximación más ‘brusca’ que hacemos, pues tratamos a los electrones como partículas libres, pero sabemos que no podemos hacer esto porque la interacción de Coulomb siempre está presente entre cargas, ya que es una fuerza de alcance infinito (además de otros fenómenos cuánticos).
- El método de partícula independiente con apantallamiento vemos que también difiere del valor exacto, pero quitando el H⁻, es el método que más se aproxima de todos. Cosa que puede sorprender, pero también es lógico, pues el valor de apantallamiento de $S = 0.30$ es un valor semiempírico que funciona muy bien, como hemos podido observar. Para el H⁻ no funciona bien, debido a que este sistema es débilmente ligado y la constante $S = 0.30$ es demasiado grande para un $Z = 1$.
- El método perturbativo tiene un error tan grande con H⁻, debido a que la perturbación es demasiado grande, pues

$$H' = \frac{1}{r_{12}} \approx \frac{1}{\text{radio atómico}} \approx 1 \text{ Hartree}$$

mientras que $E_{\text{indep}} \approx 1$ Hartree. Por tanto, la perturbación es del mismo orden que el Hamiltoniano no perturbado, por lo que no se cumple que $H' \ll H_0$. Para el resto de átomos seguimos teniendo error relativo mejorable, pero se debe a lo anterior, pues vemos que cuanto más grande sea el átomo, menos error relativo tenemos, cosa que se debe a que la perturbación es cada vez más pequeña, por lo que la aproximación es más precisa.

- El método variacional tiene un error relativo bajo, debido a que el propio método optimiza automáticamente los parámetros, pues establece una cota superior de la energía,

$$E_{\text{variacional}} \geq E_{\text{exacto}}$$

que se cumple siempre.

Para obtener valores muy precisos de la energía se emplea el método variacional de Rayleigh-Ritz, pues converge más rápido que otras propuestas que existen de métodos variacional. Este método consiste en construir una nueva función de onda prueba, denominada función de onda prueba de Hylleras. Para ello, sabemos que el estado fundamental tiene $L = 0$, por lo que la función de onda solo dependerá de r_1, r_2 y $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. Hacemos el cambio de variable siguiente,

$$s = r_1 + r_2, \quad 0 \leq s < \infty; \quad t = r_1 - r_2, \quad -\infty \leq t \leq \infty; \quad u = r_{12}, \quad 0 \leq u < \infty$$

Así, la función de onda prueba de Hylleras queda como,

$$\Psi_T(s, t, u) = e^{-ks} \sum_{l,m,n=0}^N C_{l,2m,n} s^l t^{2m} u^n$$

donde los coeficientes $C_{l,2m,n}$ son parámetros variacionales lineales y k es un parámetro variacional no lineal, similar a la carga efectiva Z_e empleada anteriormente. Como la función de onda es espacialmente simétrica, la potencia de t debe ser par. El número N determina el número de sumandos.

Notemos que el caso $N = 0$ reduce la función de onda prueba a

$$\Psi_T(r_1, r_2) = \frac{Z_e^3}{\pi} e^{-Z_e(r_1+r_2)}$$

con $k = Z - \frac{5}{16}$ en este caso.

Otro método más sencillo para obtener una buena aproximación es jugar con la constante de apantallamiento, pero estableciendo una constante de apantallamiento S para cada Z . Sabemos que $E_{11} = -(Z - S)^2 \Rightarrow \sqrt{-E_{11}} = Z - S \Rightarrow S = Z - \sqrt{-E_{11}}$. Por tanto, si usamos los valores exactos de la energía, podremos determinar con exactitud la constante de apantallamiento. Veamos el código,

In[492]:=

```
Z = {1, 2, 3, 4, 5, 6};
valorExacto = {-0.528, -2.904, -7.28, -13.66, -22.03, -32.41};
S = Z - Sqrt[-valoresExactos];
Print["Los valores exactos de la constante de apantallamiento son: ", S]
Print["Podemos calcular la energía exacta usando estas constantes."]
Print["Para ello, usamos la energía de partícula independiente + apantallamiento."]
ES = -(Z-S)^2;
Print["Así, el valor exacto de las energías son: ", ES]
Print["Vemos que coinciden con los valores de energía exactos: ", valorExacto]
```

Los valores exactos de la constante de apantallamiento son: {0.273364, 0.295887, 0.301852, 0.304056, 0.306387, 0.307022}

Podemos calcular la energía exacta usando estas constantes.

Para ello, usamos la energía de partícula independiente + apantallamiento.

Así, el valor exacto de las energías son: {-0.528, -2.904, -7.28, -13.66, -22.03, -32.41}

Vemos que coinciden con los valores de energía exactos: {-0.528, -2.904, -7.28, -13.66, -22.03, -32.41}

Este último método 'hace trampa' pues hace uso de la energía exacta de los átomos. Aunque alomejor existe alguna función que cuadre con S y podamos encontrar una función exacta para obtener las energías de los átomos dielectrónicos.