

Tarea 3: Física Atómica y Materia Condensada

Tomás Ricardo Basile Álvarez
316617194

March 10, 2022

Problema 1

Considerar la parte de un electrón del Hamiltoniano del átomo de helio

$$\begin{aligned} H_0(1,2) &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \\ &= h(1) + h(2) \end{aligned}$$

Demostrar que el valor esperado de este Hamiltoniano de un electrón evaluado para la configuración excitada $1s nl$ es el mismo para tripletes y singletes, y es igual a:

$$\langle H_0 \rangle_{1s, nl} = \langle h \rangle_{1s} + \langle h \rangle_{nl}$$

donde los valores esperados de la derecha se calculan para orbitales de un solo electrón.

Para empezar, el operador de hamiltoniano no depende del espín y por tanto, en la expresión del valor esperado $\langle \psi_{1s, nl}^* \chi^\dagger | H \psi_{1s, nl}^* \chi \rangle$, las partes de espín se pueden separar y por estar normalizadas, dan como resultado 1, por lo que la parte de espín no importa.

Entonces, hay que fijarnos solamente en la función de onda sin espín del singlete $\psi_{1s, nl} = \frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) + u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}}$ y en la del triplete $\psi_{1s, nl} = \frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) - u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}}$. Donde u_{1s} es la función de onda hidrogenoide del estado $1s$ y u_{nl} es la del estado nl . Calculamos ahora el valor esperado de H para el singlete y triplete a la vez.

$$\begin{aligned} \langle H_0 \rangle_{1s, nl} &= \langle \psi_{1s, nl} | H_0 \psi_{1s, nl} \rangle \\ &= \langle \psi_{1s, nl} | \left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] | \psi_{1s, nl} \rangle \\ &= \left\langle \frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \left| \left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \right\rangle \right. \\ &= \frac{1}{2} \left\langle u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1) \left| \left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1) \right\rangle \right. \end{aligned}$$

Mejor escribimos el hamiltoniano como $H = h_1 + h_2$ con h_1 la parte del electrón 1 del hamiltoniano y h_2 la

del electrón 2.

$$\begin{aligned}
\langle H_0 \rangle_{1s, nl} &= \frac{1}{2} \left\langle u_{1s}(\vec{r}_1) u_{nl}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2) u_{nl}(\vec{r}_1) \left| h_1 + h_2 \right| u_{1s}(\vec{r}_1) u_{nl}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2) u_{nl}(\vec{r}_1) \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \left\langle u_{1s}(\vec{r}_1) u_{nl}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2) u_{nl}(\vec{r}_1) \left| u_{nl}(\vec{r}_2) h_1 u_{1s}(\vec{r}_1) \pm u_{1s}(\vec{r}_2) h_1 u_{nl}(\vec{r}_1) + u_{1s}(\vec{r}_1) h_2 u_{nl}(\vec{r}_2) \pm u_{nl}(\vec{r}_1) h_2 u_{1s}(\vec{r}_2) \right. \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} [\langle u_{1s}(\vec{r}_1) u_{nl}(\vec{r}_2) | u_{nl}(\vec{r}_2) h_1 u_{1s}(\vec{r}_1) \rangle \pm \langle u_{1s}(\vec{r}_1) u_{nl}(\vec{r}_2) | u_{1s}(\vec{r}_2) h_1 u_{nl}(\vec{r}_1) \rangle \\
&\quad + \langle u_{1s}(\vec{r}_1) u_{nl}(\vec{r}_2) | u_{1s}(\vec{r}_1) h_2 u_{nl}(\vec{r}_2) \rangle \pm \langle u_{1s}(\vec{r}_1) u_{nl}(\vec{r}_2) | u_{nl}(\vec{r}_1) h_2 u_{1s}(\vec{r}_2) \rangle] \\
&\quad \pm \frac{1}{2} [\langle u_{1s}(\vec{r}_2) u_{nl}(\vec{r}_1) | u_{nl}(\vec{r}_2) h_1 u_{1s}(\vec{r}_1) \rangle \pm \langle u_{1s}(\vec{r}_2) u_{nl}(\vec{r}_1) | u_{1s}(\vec{r}_2) h_1 u_{nl}(\vec{r}_1) \rangle \\
&\quad + \langle u_{1s}(\vec{r}_2) u_{nl}(\vec{r}_1) | u_{1s}(\vec{r}_1) h_2 u_{nl}(\vec{r}_2) \rangle \pm \langle u_{1s}(\vec{r}_2) u_{nl}(\vec{r}_1) | u_{nl}(\vec{r}_1) h_2 u_{1s}(\vec{r}_2) \rangle]
\end{aligned}$$

El primer elemento $\langle u_{1s}(\vec{r}_1) u_{nl}(\vec{r}_2) | u_{nl}(\vec{r}_2) h_1 u_{1s}(\vec{r}_1) \rangle$ se calcula por definición como $\int \int u_{1s}^*(\vec{r}_1) u_{nl}^*(\vec{r}_2) u_{nl}(\vec{r}_2) h_1 u_{1s}(\vec{r}_1) dV_1 dV_2$ y esta integral se puede separar como $\int u_{1s}^*(\vec{r}_1) h_1 u_{1s}(\vec{r}_1) dV_1 \int u_{nl}^*(\vec{r}_2) u_{nl}(\vec{r}_2) dV_2$, lo cual es igual a $\langle u_{1s}(\vec{r}_1) | h_1 u_{1s}(\vec{r}_1) \rangle \langle u_{nl}(\vec{r}_2) | u_{nl}(\vec{r}_2) \rangle$. Lo mismo se puede hacer para los todos los otros términos, separando los productos internos en uno para funciones que dependen de \vec{r}_1 y uno para las que dependen de \vec{r}_2 . Entonces nos queda:

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} [\langle u_{1s}(\vec{r}_1) | h_1 u_{1s}(\vec{r}_1) \rangle \langle u_{nl}(\vec{r}_2) | u_{nl}(\vec{r}_2) \rangle \pm \langle u_{1s}(\vec{r}_1) | h_1 u_{nl}(\vec{r}_1) \rangle \langle u_{nl}(\vec{r}_2) | u_{1s}(\vec{r}_2) \rangle \\
&\quad + \langle u_{1s}(\vec{r}_1) | u_{1s}(\vec{r}_1) \rangle \langle u_{nl}(\vec{r}_2) | h_2 u_{nl}(\vec{r}_2) \rangle \pm \langle u_{1s}(\vec{r}_1) | u_{nl}(\vec{r}_1) \rangle \langle u_{nl}(\vec{r}_2) | h_2 u_{1s}(\vec{r}_2) \rangle] \\
&\quad \pm \frac{1}{2} [\langle u_{1s}(\vec{r}_2) | u_{nl}(\vec{r}_2) \rangle \langle u_{nl}(\vec{r}_1) | h_1 u_{1s}(\vec{r}_1) \rangle \pm \langle u_{1s}(\vec{r}_2) | u_{1s}(\vec{r}_2) \rangle \langle u_{nl}(\vec{r}_1) | h_1 u_{nl}(\vec{r}_1) \rangle \\
&\quad + \langle u_{1s}(\vec{r}_2) | h_2 u_{nl}(\vec{r}_2) \rangle \langle u_{nl}(\vec{r}_1) | u_{1s}(\vec{r}_1) \rangle \pm \langle u_{1s}(\vec{r}_2) | h_2 u_{1s}(\vec{r}_2) \rangle \langle u_{nl}(\vec{r}_1) | u_{nl}(\vec{r}_1) \rangle]
\end{aligned}$$

Ahora usamos la ortonormalidad de u_{1s} y u_{nl} y la forma en que se calcula el valor esperado del hamiltoniano, por ejemplo, $\langle u_{1s}(\vec{r}_1) | h_1 u_{1s}(\vec{r}_1) \rangle = \langle h \rangle_{1s}$.

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} [\langle h \rangle_{1s} (1) \pm 0 + (1) \langle h \rangle_{nl} \pm 0] \pm \frac{1}{2} [0 \pm (1) \langle h \rangle_{nl} + 0 \pm \langle h \rangle_{1s} (1)] \\
&= \frac{1}{2} [\langle h \rangle_{1s} + \langle h \rangle_{nl}] \pm \frac{1}{2} [\pm \langle h \rangle_{nl} \pm \langle h \rangle_{1s}] \\
&= \frac{1}{2} [\langle h \rangle_{1s} + \langle h \rangle_{nl}] (\pm)^2 \frac{1}{2} [+ \langle h \rangle_{nl} + \langle h \rangle_{1s}] \\
&= \frac{1}{2} [\langle h \rangle_{1s} + \langle h \rangle_{nl}] + \frac{1}{2} [\langle h \rangle_{nl} + \langle h \rangle_{1s}] \\
&= \langle h \rangle_{1s} + \langle h \rangle_{nl}
\end{aligned}$$

Vemos que al final el resultado no contiene los símbolos \pm que diferencian al singlete del triplete. Por lo que el valor esperado es el mismo en ambos casos.

Problema 2

Cálculo muy sucio de los niveles de energía de los estados $1snp\ ^1P$ de helio.

Suponer que la función de onda del electrón $1s$ es puramente hidrogenoide con carga nuclear $Z = 2$, y que la función de onda del electrón np es también hidrogenoide, pero que ve una carga nuclear apantallada $Z' = 1$. Despreciar cualquier otro efecto de la repulsión electrónica. Sin evaluar ninguna integral ¿cuál es la energía de estos estados para $n = 2, 3, 4$?

Si suponemos que la función de onda del electrón que se encuentra en $1s$ es puramente hidrogenoide con $Z = 2$, su energía es (por la expresión de la energía del átomo de Hidrógeno) $-13.605693eV \frac{Z^2}{n^2} = -13.605693eV \frac{2^2}{1^2} = -54.422772eV$.

Donde hemos omitido la corrección por la masa reducida, que es una corrección muy pequeña porque la masa del electrón es mucho menor que la del núcleo de Helio.

Por otro lado, para el segundo electrón suponemos que su función de onda es también hidrogenoide pero que "ve" una carga nuclear $Z' = 1$ (porque el electrón interno "tapa" la atracción eléctrica de uno de los protones del núcleo), por lo que su energía es $-13.605693eV \frac{(Z')^2}{n^2} = -13.605693eV \frac{1^2}{n^2} = -13.605693eV \frac{1}{n^2}$.

Por lo tanto, la energía total es:

$$E = -54.422772eV - 13.605693eV \frac{1}{n^2}$$

Para los distintos valores de n del electrón excitado tenemos:

- $n = 2$: $E = -54.422772eV - 13.605693eV \frac{1}{2^2} = -57.824195eV$
- $n = 3$: $E = -54.422772eV - 13.605693eV \frac{1}{3^2} = -55.934515eV$
- $n = 4$: $E = -54.422772eV - 13.6eV \frac{1}{4^2} = -55.273127eV$

Recordando que el estado base $1s^2\ ^1S$ de helio tiene una energía de $-79.0eV$ ¿cuál es la diferencia en energía entre cada uno de estos estados y el estado base?

Calculamos estas diferencias para cada uno de los estados.

- $n = 2$: $-57.824195eV + 79.0eV = 21.175805eV$
- $n = 3$: $-55.934515eV + 79.0eV = 23.065485eV$
- $n = 4$: $-55.273127eV + 79.0eV = 23.726873eV$

La diferencia de energía experimental es de $21.217eV$ para el $2p$, $23.086eV$ para el $3p$ y $23.741eV$ para el $4p$. ¿Qué tan bueno es este cálculo sucio?

Es muy bueno el cálculo, a continuación se presenta el valor calculado y el experimental en cada caso, así como el error porcentual.

- $n = 2$: Cálculo = $21.175805eV$, Experimental = $21.217eV$. Error de 0.194%
- $n = 3$: Cálculo = $23.065485eV$, Experimental = $23.086eV$. Error de 0.088%
- $n = 4$: Cálculo = $23.726873eV$, Experimental = $23.741eV$. Error de 0.059%

Como vemos, los errores son extremadamente pequeños y nuestro cálculo sucio fue bastante cercano al correcto.

¿Cuál es la energía de ionización del primer electrón (esto es, la energía necesaria para hacer $n \rightarrow \infty$)?

Siguiendo la expresión para la energía que calculamos antes, $E = -54.422772eV - 13.605693eV \frac{1}{n^2}$, la energía resultante cuando $n \rightarrow \infty$ (el electrón sale del átomo) es $-54.422772eV - 13.605693eV \frac{1}{\infty^2} = -54.422772eV$. Es decir, esta es la energía que tiene el átomo de Helio con uno de sus electrones en el estado $1s$ y el otro fue ionizado.

Por lo tanto, si partimos de la energía del estado base, que experimentalmente es $-79.0eV$, la energía necesaria para ionizar un electrón (la energía necesaria para pasar de $-79.0eV$ a $-54.422772eV$) es de $-54.422772eV - (-79eV) = 24.577228eV \simeq 24.6eV$.

Problema 3

En el mismo espíritu del ejercicio anterior, calcular la energía del estado doblemente excitado $2s3p\ ^1P$ en helio

Para ello, suponemos que el electrón en $2s$ tiene una ecuación de onda hidrogenoide y además este electrón "ve" a los dos protones del núcleo sin problema, por lo que $Z = 2$.

La energía de este electrón, por ser hidrogenoide es de $-hcR_\infty Z^2 \frac{1}{n^2} = -13.605693eV \frac{2^2}{2^2} = -13.605693eV$

Por otro lado, suponemos que el electrón en $3p$ tiene también una función de onda hidrogenoide, sólo que ahora no percibe la carga completa del núcleo, sino que el electrón que se encuentra en $2s$ (que se encuentra más al interior que el $3p$) "tapa" la carga de uno de los protones. Por lo tanto, el segundo electrón ve una carga apantallada de $Z' = 1$.

Entonces, la energía de este electrón, por ser hidrogenoide, es de $-hcR_\infty Z'^2 \frac{1}{n^2} = -13.605693eV \frac{1^2}{3^2} = -1.511744eV$.

Entonces, la energía total del estado es:

$$E_{2s3p\ ^1P} = -13.605693eV - 1.511744eV = -15.117436eV$$

¿Cuál es la diferencia de energía entre este estado y el estado base $1s^2\ ^1S$? Comparar el resultado con el valor experimental de $63.655eV$.

La energía del estado base es $-79.0eV$, por lo que la diferencia es de:

$$-15.117436eV + 79eV = 63.88256eV$$

Vemos que el resultado se acerca mucho al resultado experimental de $63.655eV$ con una diferencia porcentual de 0.3575% que es un error pequeño.

Utilizar la energía de ionización del primer electrón del ejercicio anterior para calcular la energía cinética con la que se desprende un electrón cuando este estado es autoioniza

Como vimos en el ejercicio anterior, la energía base del átomo de helio cuando está ionizado es $-54.422772eV$. Mientras que la energía del estado $2s2p\ ^1P$ que calculamos en el inciso anterior es $-15.117436eV$. Por lo tanto, si se pasa del estado $2s2p\ ^1P$ al estado base ionizado, se pierden una energía de $-15.117436eV - (-54.422772eV) = 39.305336eV$.

Esta energía es la energía cinética con la que sale el electrón que se desprende.

¿Cuál es la energía de los estados doblemente excitados $2snp\ ^1P$ con $n = 4$ y 5 ?

Hacemos el mismo procedimiento que en el primer inciso de este ejercicio. Suponemos que el electrón en $2s$ tiene un estado hidrogenoide y "ve" a los dos protones del núcleo, por lo que $Z = 2$. Por lo que la energía de este electrón, por ser hidrogenoide es de $-hcR_\infty Z^2 \frac{1}{n^2} = -13.605693eV \frac{2^2}{2^2} = -13.605693eV$.

Por otro lado, suponemos que el electrón en np tiene también una función de onda hidrogenoide, sólo que ahora no percibe la carga completa del núcleo, sino que el electrón que se encuentra en $2s$ "tapa" la carga de uno de los protones. Por lo tanto, el segundo electrón ve una carga apantallada de $Z' = 1$.

Entonces, la energía de este electrón, por ser hidrogenoide, es de $-hcR_\infty Z'^2 \frac{1}{n^2} = -13.605693eV \frac{1}{n^2}$.

Luego, la energía total de los dos electrones es de:

$$E_{2snp\ ^1P} = -13.605693eV - 13.605693eV \frac{1}{n^2}$$

Lo calculamos para $n = 4$ y $n = 5$:

$$E_{2s4p\ ^1P} = -13.605693eV - 13.605693eV \frac{1}{4^2} = -14.456048eV$$

$$E_{2s5p\ ^1P} = -13.605693eV - 13.605693eV \frac{1}{5^2} = -14.149921eV$$

¿Cuál es el límite de esta serie de estados autoionizantes ($n \rightarrow \infty$)

Conforme n tiende a infinito, el término $-13.605693eV \frac{1}{n^2}$ en la expresión de la energía $E_{2snp\ ^1P} = -13.605693eV - 13.605693eV \frac{1}{n^2}$ se hace 0, por lo que nos queda solamente una energía de $-13.605693eV$.