Tarea 2: Física Atómica y Materia Condensada

Tomás Ricardo Basile Álvarez
316617194

March 1, 2022

Problema 1

Cálculo variacional completo del estado base de helio

Inciso a)

Demostrar que la función

$$\psi_{1s}(r,\theta,\varphi) = \phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r) Y_{00}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} \exp(-\mathcal{Z}r/a_0)$$

está normalizada.

Calculamos la norma de dicha función directamente:

$$\int \psi_{1s}^* \psi_{1s} \, dV = \int \phi_{1s}^{\mathcal{Z}*}(r) Y_{00}^*(\theta,\varphi) \, \phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r) Y_{00}(\theta,\varphi) \, dV$$

Escribimos el diferencial dV y los límites de integración

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \phi_{1s}^{\mathcal{Z}*}(r) Y_{00}^*(\theta,\varphi) \, \phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r) Y_{00}(\theta,\varphi) \, r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\varphi$$

Sustituimos las funciones

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} \exp(-\mathcal{Z}r/a_0)\right]^* \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} \exp(-\mathcal{Z}r/a_0)\right] r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} \exp(-\mathcal{Z}r/a_0)\right] \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} \exp(-\mathcal{Z}r/a_0)\right] r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{\pi} \frac{\mathcal{Z}^3}{a_0^3} \exp(-2\mathcal{Z}r/a_0) r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\varphi$$

$$= \frac{1}{\pi} \frac{\mathcal{Z}^3}{a_0^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} r^2 e^{-2\mathcal{Z}r/a_0} dr$$

Las primeras dos integrales se hacen de forma inmediata, y dan como resultado $\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$ y $\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta = -\cos\theta\big|_0^{2\pi} = -\cos(pi) + \cos(0) = 2$. Por lo que:

$$\int \psi_{1s}^* \psi_{1s} \, dV = \frac{1}{\pi} \frac{\mathcal{Z}^3}{a_0^3} (2\pi)(2) \int_0^{\infty} r^2 e^{-2\mathcal{Z}r/a_0} dr$$
$$= 4 \frac{\mathcal{Z}^3}{a_0^3} \int_0^{\infty} r^2 e^{-2\mathcal{Z}r/a_0} dr$$

Hacemos el cambio de variable $x = \dfrac{2\mathcal{Z}r}{a_0}$ en la integral, por lo que $r = \dfrac{a_0 x}{2\mathcal{Z}}$ y $dr = \dfrac{a_0}{2\mathcal{Z}}dx$ y nos queda:

$$\begin{aligned}
\int \psi_{1s}^* \psi_{1s} \, dV &= 4\frac{\mathcal{Z}^3}{a_0^3} \int_0^\infty \left(\frac{a_0 x}{2\mathcal{Z}}\right)^2 e^{-x} \left(\frac{a_0}{2\mathcal{Z}}\right) dx \\
&= 4\frac{\mathcal{Z}^3 a_0^3}{8a_0^3 \mathcal{Z}^3} \int_0^\infty x^2 e^{-x} dx \\
&= \frac{1}{2} \int_0^\infty x^2 e^{-x} dx
\end{aligned}$$

Notamos que la integral es simplemente la función Gamma $\Gamma(\alpha) = \int_0^\infty x^{\alpha-1}e^{-x}dx$ evaluada en $\alpha = 3$. Pero como para números enteros α se cumple que $\Gamma(\alpha) = (\alpha - 1)!$, tenemos que la integral es igual a $(3-1)! = 2!$. Entonces tenemos que:

$$\int \psi_{1s}^* \psi_{1s} \, dV = \frac{1}{2} \int_0^\infty x^2 e^{-x} dx = \frac{1}{2}(2!) = 1$$

Con lo que hemos probado que la función tiene norma 1.

Inciso b)

La función en el punto anterior es eigenfunción del Hamiltoniano hidrogenoide con carga nuclear $\mathcal{Z}$ correspondiente al eigenvalor

$$E_{1s} = -\frac{mc^2\alpha^2\mathcal{Z}^2}{2}$$

Demostrar que esta energía se puede escribir como:

$$E_{1s} = -\frac{\mathcal{Z}^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$$

Primero veremos que la función del punto anterior efectivamente es eigenfunción del hamiltoniano hidrogenoide $H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{\mathcal{Z}e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Para ello aplicamos el operador H a la función ψ_{1s} y vemos que el resultado es un múltiplo de ψ_{1s}.

$$H\psi_{1s} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{\mathcal{Z}e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi_{1s}$$

Reemplazamos la expresión del laplaciano en esféricas

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_{1s}}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi_{1s}}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi_{1s}}{\partial\varphi^2}\right) - \frac{\mathcal{Z}e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi_{1s}$$

Como ψ_{1s} no depende de θ ni φ, nos queda que:

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_{1s}}{\partial r}\right) - \frac{\mathcal{Z}e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi_{1s}$$

Reemplazamos la expresión de ψ_{1s}

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}}\right)\right) - \frac{\mathcal{Z}e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2}\frac{\partial}{\partial r}\left(-r^2\frac{\mathcal{Z}}{a_0}e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}}\right) - \frac{\mathcal{Z}e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}}$$

$$= \frac{\hbar^2\mathcal{Z}}{2m_e r^2 a_0\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2}\left(2re^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}} - \frac{\mathcal{Z}}{a_0}r^2 e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}}\right) - \frac{\mathcal{Z}e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}}$$

$$= \frac{\hbar^2\mathcal{Z}}{m_e r a_0\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}} - \frac{\hbar^2\mathcal{Z}^2}{2m_e a_0^2\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}} - \frac{\mathcal{Z}e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}}$$

En el primer término podemos sustituir $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ y tenemos:

$$H\psi_{1s} = \frac{\hbar^2\mathcal{Z}m_e e^2}{m_e r(4\pi\epsilon_0\hbar^2)}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}} - \frac{\hbar^2\mathcal{Z}^2}{2m_e a_0^2\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}} - \frac{\mathcal{Z}e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}}$$

$$= \frac{\mathcal{Z}e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}} - \frac{\hbar^2\mathcal{Z}^2}{2m_e a_0^2\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}} - \frac{\mathcal{Z}e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}}$$

Vemos que el primer y último término se cancelan, por lo que nos queda que:

$$H\psi_{1s} = -\frac{\hbar^2\mathcal{Z}^2}{2m_e a_0^2\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}} = -\frac{\hbar^2\mathcal{Z}^2}{2m_e a_0^2}\psi_{1s}$$

Por lo que ψ_{1s} es eigenfunción de H con eigenvalor $E_{1s} = -\frac{\hbar^2\mathcal{Z}^2}{2m_e a_0^2}$.

Podemos reemplazar $a_0 = \dfrac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ en esta expresión (sólo lo hacemos para unas de las a_0), con lo que nos queda:

$$
\begin{aligned}
E_{1s} &= -\frac{\hbar^2 \mathcal{Z}^2}{2m_e a_0^2} = -\frac{\hbar^2 \mathcal{Z}^2 m_e e^2}{2m_e a_0(4\pi\epsilon_0\hbar^2)} \\
&= \boxed{-\frac{\mathcal{Z}^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}}
\end{aligned}
$$

Inciso c)

Demostrar que

$$\int \psi_{1s}^*(r,\theta,\varphi)\frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi_{1s}(r,\theta,\varphi)dV = \frac{\mathcal{Z}(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

Hacemos directamente la integral:

$$\int \psi_{1s}^*(r,\theta,\varphi)\frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi_{1s}(r,\theta,\varphi)dV = \frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\int \psi_{1s}^*\frac{1}{r}\psi_{1s}\, dV$$

Reemplazamos la expresión de ψ_{1s} y de dV

$$= \frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left[\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}}\right]^*\frac{1}{r}\left[\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}}\right] r^2\sin\theta\, drd\theta d\varphi$$

$$= \frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\frac{1}{\pi}\frac{\mathcal{Z}^3}{a_0^3}re^{-\frac{2\mathcal{Z}r}{a_0}}\sin\theta\, drd\theta d\varphi$$

$$= \frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{\mathcal{Z}^3}{a_0^3}\frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\int_0^{\infty}re^{-\frac{2\mathcal{Z}r}{a_0}}dr$$

Las primeras dos integrales son inmediatas y ya las calculamos en el primer inciso, tienen como resultado (2π) y 2 respectivamente, por lo que nos queda:

$$= \frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{\mathcal{Z}^3}{a_0^3}\frac{1}{\pi}(2\pi)(2)\int_0^{\infty}re^{-\frac{2\mathcal{Z}r}{a_0}}dr$$

$$= \frac{(2-\mathcal{Z})e^2\mathcal{Z}^3}{\epsilon_0\pi a_0^3}\int_0^{\infty}re^{-\frac{2\mathcal{Z}r}{a_0}}dr$$

Hacemos el cambio de variable $x = \dfrac{2\mathcal{Z}r}{a_0}$, por lo que $r = \dfrac{a_0 x}{2\mathcal{Z}}$ y entonces $dr = \dfrac{a_0}{2\mathcal{Z}}dx$.

$$= \frac{(2-\mathcal{Z})e^2\mathcal{Z}^3}{\epsilon_0\pi a_0^3}\int_0^{\infty}\frac{a_0 x}{2\mathcal{Z}}e^{-x}\frac{a_0}{2\mathcal{Z}}dx$$

$$= \frac{(2-\mathcal{Z})e^2\mathcal{Z}}{4\epsilon_0\pi a_0}\int_0^{\infty}xe^{-x}dx$$

La integral que nos queda es la función Gamma $\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty}x^{\alpha-1}e^{-x}dx$ evaluada en $\alpha = 2$, por lo que es igual a $\Gamma(2)$, que es igual a $(2-1)! = 1! = 1$.

$$= \frac{(2-\mathcal{Z})e^2\mathcal{Z}}{4\epsilon_0\pi a_0}\int_0^{\infty}xe^{-x}dx$$

$$= \boxed{\frac{(2-\mathcal{Z})e^2\mathcal{Z}}{4\epsilon_0\pi a_0}}$$

Que es el resultado al que buscábamos llegar.

Inciso d)

Emplear el desarrollo:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \sum_{\mu=-k}^{k} Y_{k\mu}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{k\mu}(\theta_2, \varphi_2)$$

para calcular la parte angular del valor esperado de $\frac{1}{r_{12}}$. Recordar que $r_>(r_<)$ es la mayor (menor) de las coordenadas radiales de los dos electrones. Demostrar que el único término diferente de cero se obtiene cuando $k = \mu = 0$, resultado:

$$\begin{aligned}\int\int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dV_1 dV_2 = \\ = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 \; |\psi_{1s}(r_1)|^2 |\psi_{1s}(r_2)|^2 \frac{1}{r_>}\end{aligned}$$

Empezamos escribiendo la integral que buscamos calcular:

$$\begin{aligned}\int\int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dV_1 dV_2 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int\int |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1) Y_{00}(\theta_1, \varphi_1)|^2 \; |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2) Y_{00}(\theta_2, \varphi_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int\int |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2 |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} |Y_{00}(\theta_1, \varphi_1)|^2 |Y_{00}(\theta_2, \varphi_2)|^2 \; dV_1 dV_2\end{aligned}$$

Reemplazamos $\frac{1}{r_{12}}$ según el desarrollo que dice el enunciado.

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int\int |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2 |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \sum_{\mu=-k}^{k} Y_{k\mu}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{k\mu}(\theta_2, \varphi_2) |Y_{00}(\theta_1, \varphi_1)|^2 |Y_{00}(\theta_2, \varphi_2)|^2 \; dV_1 dV_2$$

Sacamos las sumas de las integrales

$$\begin{aligned}&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\mu=-k}^{k} \frac{4\pi}{2k+1} \int\int \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2 |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 Y_{k\mu}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{k\mu}(\theta_2, \varphi_2) |Y_{00}(\theta_1, \varphi_1)|^2 |Y_{00}(\theta_2, \varphi_2)|^2 \; dV_1 dV_2 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\mu=-k}^{k} \frac{4\pi}{2k+1} \int\int \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2 |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 Y_{k\mu}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{k\mu}(\theta_2, \varphi_2) Y_{00}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{00}(\theta_1, \varphi_1) Y_{00}^*(\theta_2, \varphi_2) Y_{00}(\theta_2, \varphi_2) \; dV_1 dV_2\end{aligned}$$

Escribimos explícitamente $dV_1 = r_1^2 \sin\theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1$ y $dV_2 = r_2^2 \sin\theta_2 dr_2 d\theta_2 d\varphi_2$ y las integrales respecto a cada una de las coordenadas.

$$\begin{aligned}= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\mu=-k}^{k} \frac{4\pi}{2k+1} \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2 |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 Y_{k\mu}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{k\mu}(\theta_2, \varphi_2) \\ Y_{00}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{00}(\theta_1, \varphi_1) Y_{00}^*(\theta_2, \varphi_2) Y_{00}(\theta_2, \varphi_2) \; r_1^2 r_2^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \; dr_1 d\theta_1 d\varphi_1 dr_2 d\theta_2 d\varphi_2\end{aligned}$$

Separamos ahora las integrales:

$$\begin{aligned}= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\mu=-k}^{k} \frac{4\pi}{2k+1} \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2 r_1^2 |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 r_2^2 \; dr_1 dr_2 \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{k\mu}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{00}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{00}(\theta_1, \varphi_1) \sin\theta_1 \; d\theta_1 d\varphi_1 \\ \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{k\mu}(\theta_2, \varphi_2) Y_{00}^*(\theta_2, \varphi_2) Y_{00}(\theta_2, \varphi_2) \sin\theta_2 \; d\theta_2 d\varphi_2\end{aligned}$$

Ahora bien, el armónico esférico 0,0 es igual a $Y_{00} = \dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$, por lo que podemos sustituir esta expresión en $Y^*_{00}(\theta_1, \varphi_1) = \dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$ y en $Y_{00}(\theta_2, \varphi_2) = \dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$ y nos queda:

$$= \frac{e^2}{16\pi^2\epsilon_0} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\mu=-k}^{k} \frac{4\pi}{2k+1} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2 r_1^2 |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 r_2^2 \; dr_1 dr_2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y^*_{k\mu}(\theta_1, \varphi_1) Y_{00}(\theta_1, \varphi_1) \sin\theta_1 \; d\theta_1 d\varphi_1$$
$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{k\mu}(\theta_2, \varphi_2) Y^*_{00}(\theta_2, \varphi_2) \sin\theta_2 \; d\theta_2 d\varphi_2$$

Notamos ahora que la integral $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y^*_{k\mu}(\theta_1, \varphi_1) Y_{00}(\theta_1, \varphi_1) \sin\theta_1 \; d\theta_1 d\varphi_1$ es el producto interno entre los esféricos armónicos $Y^*_{k\mu}$ y Y_{00}, pero como son ortonormales, nos da como resultado 1 si $k = \mu = 0$ y 0 en cualquier otro caso. Lo mismo se tiene para la integral $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{k\mu}(\theta_2, \varphi_2) Y^*_{00}(\theta_2, \varphi_2) \sin\theta_2 \; d\theta_2 d\varphi_2$, que también vale 1 si $k = \mu = 0$ y vale 0 en cualquier otro caso.

Por lo tanto, todos los términos de la suma son 0 excepto por el término con $\mu = k = 0$ y entonces nos queda solamente lo siguiente:

$$\begin{aligned} &= \frac{e^2}{16\pi^2\epsilon_0} \frac{4\pi}{2(0)+1} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_<^0}{r_>^1} |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2 r_1^2 |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 r_2^2 \; dr_1 dr_2 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{1}{r_>} |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2 |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 r_1^2 r_2^2 \; dr_1 dr_2 \end{aligned}$$

Que es el resultado al que buscábamos llegar.

Inciso e)

Evaluar esta integral radial doble empleando la función radial del punto a. (Sugerencia: Para fijar el valor de $r_>$ en el denominador, conviene dividir la integral sobre r_1 en una integral que se evalúa de 0 a r^2 y otra de r_2 a infinito. En el primer intervalo $r_1 < r_2$ y en el segundo $r_1 > r_2$)

Escribimos la integral y hacemos uso de la sugerencia:

$$\begin{aligned}&\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int_0^\infty\int_0^\infty \frac{1}{r_>}|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 r_1^2 r_2^2\, dr_1 dr_2\\ &\quad= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int_0^\infty\left[\int_0^{r_2}\frac{1}{r_>}|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 r_1^2 r_2^2\, dr_1 + \int_{r_2}^\infty \frac{1}{r_>}|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 r_1^2 r_2^2\, dr_1\right] dr_2\end{aligned}$$

Para la primera integral, r_1 se encuentra entre 0 y r_2 por lo que $r_1 < r_2$ y entonces $r_> = r_2$. Para la segunda integral r_1 se encuentra entre r_2 y ∞, por lo que $r_2 < r_1$ y entonces $r_> = r_1$.

$$\begin{aligned}&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int_0^\infty\left[\int_0^{r_2}\frac{1}{r_2}|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 r_1^2 r_2^2\, dr_1 + \int_{r_2}^\infty \frac{1}{r_1}|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 r_1^2 r_2^2\, dr_1\right] dr_2\\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int_0^\infty\left[\int_0^{r_2}|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 r_1^2 r_2\, dr_1 + \int_{r_2}^\infty |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 r_1 r_2^2\, dr_1\right] dr_2\\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int_0^\infty\left[r_2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\int_0^{r_2}|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2 r_1^2\, dr_1 + r_2^2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\int_{r_2}^\infty |\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_1)|^2 r_1\, dr_1\right] dr_2\end{aligned}$$

Para resolver las integrales respecto a r_1, usamos que la función radial del orbital $1s$ tiene la expresión (tabla 2.2 de las notas) $\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r) = \left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{\mathcal{Z}r}{a_0}}$. Por lo que nos queda:

$$\begin{aligned}&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int_0^\infty\left[r_2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\int_0^{r_2}\left|\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2}2e^{-\frac{\mathcal{Z}r_1}{a_0}}\right|^2 r_1^2\, dr_1 + r_2^2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\int_{r_2}^\infty\left|\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2}2e^{-\frac{\mathcal{Z}r_1}{a_0}}\right|^2 r_1\, dr_1\right] dr_2\\ &= \frac{e^2\mathcal{Z}^3}{\pi\epsilon_0 a_0^3}\int_0^\infty\left[r_2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\int_0^{r_2} e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_1}{a_0}} r_1^2 dr_1 + r_2^2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\int_{r_2}^\infty e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_1}{a_0}} r_1 dr_1\right] dr_2\end{aligned}$$

En las dos integrales de r_1 hacemos el cambio de variable $x = \frac{2\mathcal{Z}r_1}{a_0}$, entonces $r_1 = \frac{a_0 x}{2\mathcal{Z}}$ y $dr_1 = \frac{a_0}{2\mathcal{Z}}dx$, por lo que nos queda:

$$\begin{aligned}&= \frac{e^2\mathcal{Z}^3}{\pi\epsilon_0 a_0^3}\int_0^\infty\left[r_2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\frac{a_0^3}{8\mathcal{Z}^3}\int_0^{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} e^{-x}x^2 dx + r_2^2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\frac{a_0^2}{4\mathcal{Z}^2}\int_{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}^\infty e^{-x}x dx\right] dr_2\\ &= \frac{e^2\mathcal{Z}}{4\pi\epsilon_0 a_0}\int_0^\infty\left[r_2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\frac{a_0}{2\mathcal{Z}}\int_0^{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} e^{-x}x^2 dx + r_2^2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\int_{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}^\infty e^{-x}x dx\right] dr_2\end{aligned}$$

Resolvemos ahora las dos integrales respecto a x:

- $\int_{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}^\infty e^{-x}xdx$: Hacemos integración por partes, $= -xe^{-x}\Big|_{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}^\infty + \int_{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}^\infty e^{-x}dx = \frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} - e^{-x}\Big|_{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}^\infty = \frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} + e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} = \left(\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}+1\right)e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}$
- $\int_0^{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} e^{-x}x^2dx$: Hacemos integración por partes, $= -x^2e^{-x}\Big|_0^{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} + 2\int_0^{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} xe^{-x}dx$ y hacemos otra vez integral por partes

$$= -x^2e^{-x}\Big|_0^{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} -2xe^{-x}\Big|_0^{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} +2\int_{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}^{\infty} e^{-x}dx = -x^2e^{-x}\Big|_0^{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} -2xe^{-x}\Big|_0^{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} -2e^{-x}\Big|_0^{\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} = -\frac{4\mathcal{Z}^2r_2^2}{a_0^2}e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} - 2\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} - 2e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}} + 2 \;=\; 2 - \left(\frac{4\mathcal{Z}^2r_2^2}{a_0^2} + 2\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0} + 2\right)e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}$$

Sustituyendo estas dos integrales en el desarrollo que teníamos, nos queda que:

$$\begin{aligned}
&= \frac{e^2\mathcal{Z}}{4\pi\epsilon_0 a_0}\int_0^{\infty}\left[r_2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\frac{a_0}{2\mathcal{Z}}\left(2-\left(\frac{4\mathcal{Z}^2r_2^2}{a_0^2}+2\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}+2\right)e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}\right)+r_2^2|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\left(\left(\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}+1\right)e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}\right)\right]dr_2\\
&= \frac{e^2\mathcal{Z}}{4\pi\epsilon_0 a_0}\int_0^{\infty}|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\left[\frac{a_0}{\mathcal{Z}}r_2+\left(-\frac{2\mathcal{Z}r_2^3}{a_0}-2r_2^2-\frac{a_0}{\mathcal{Z}}r_2+\frac{2\mathcal{Z}r_2^3}{a_0}+r_2^2\right)e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}\right]dr_2\\
&= \frac{e^2\mathcal{Z}}{4\pi\epsilon_0 a_0}\int_0^{\infty}|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2\left[\frac{a_0}{\mathcal{Z}}r_2-\left(r_2^2+\frac{a_0}{\mathcal{Z}}r_2\right)e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}\right]dr_2
\end{aligned}$$

Sustituimos ahora la expresión de $\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)$, que según la tabla 2.2 de las notas, es igual a $\left(\frac{\mathcal{Z}}{a_0}\right)^{3/2}2e^{-\frac{\mathcal{Z}r_2}{a_0}}$ y por lo tanto $|\phi_{1s}^{\mathcal{Z}}(r_2)|^2 = \frac{\mathcal{Z}^3}{a_0^3}4e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}$, por lo que nos queda:

$$\begin{aligned}
&= \frac{e^2\mathcal{Z}}{4\pi\epsilon_0 a_0}\int_0^{\infty}\frac{\mathcal{Z}^3}{a_0^3}4e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}\left[\frac{a_0}{\mathcal{Z}}r_2-\left(r_2^2+\frac{a_0}{\mathcal{Z}}r_2\right)e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}\right]dr_2\\
&= \frac{e^2\mathcal{Z}^4}{\pi\epsilon_0 a_0^4}\int_0^{\infty}\frac{a_0}{\mathcal{Z}}r_2e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}-r_2^2e^{-\frac{4\mathcal{Z}r_2}{a_0}}-\frac{a_0}{\mathcal{Z}}r_2e^{-\frac{4\mathcal{Z}r_2}{a_0}}\;dr_2\\
&= \frac{e^2\mathcal{Z}^4}{\pi\epsilon_0 a_0^4}\left[\frac{a_0}{\mathcal{Z}}\int_0^{\infty}r_2e^{-\frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}}dr_2-\int_0^{\infty}r_2^2e^{-\frac{4\mathcal{Z}r_2}{a_0}}dr_2-\frac{a_0}{\mathcal{Z}}\int_0^{\infty}r_2e^{-\frac{4\mathcal{Z}r_2}{a_0}}dr_2\right]
\end{aligned}$$

Para la primera integral hacemos el cambio de variable $x = \frac{2\mathcal{Z}r_2}{a_0}$, por lo que $r_2 = \frac{a_0x}{2\mathcal{Z}}$ y $dr_2 = \frac{a_0}{2\mathcal{Z}}dx$. Y en la segunda y tercera integral hacemos el cambio de variable $y = \frac{4\mathcal{Z}r_2}{a_0}$, por lo que $r_2 = \frac{a_0y}{4\mathcal{Z}}$ y entonces $dr_2 = \frac{a_0}{4\mathcal{Z}}dy$.

$$\begin{aligned}
&= \frac{e^2\mathcal{Z}^4}{\pi\epsilon_0 a_0^4}\left[\frac{a_0}{\mathcal{Z}}\int_0^{\infty}\frac{a_0x}{2\mathcal{Z}}e^{-x}\frac{a_0}{2\mathcal{Z}}dx-\int_0^{\infty}\frac{a_0^2y^2}{16\mathcal{Z}^2}e^{-y}\frac{a_0}{4\mathcal{Z}}dy-\frac{a_0}{\mathcal{Z}}\int_0^{\infty}\frac{a_0}{4\mathcal{Z}}ye^{-y}\frac{a_0}{4\mathcal{Z}}dy\right]\\
&= \frac{e^2\mathcal{Z}^4}{\pi\epsilon_0 a_0^4}\left[\frac{a_0^3}{4\mathcal{Z}^3}\int_0^{\infty}xe^{-x}dx-\frac{a_0^3}{64\mathcal{Z}^3}\int_0^{\infty}y^2e^{-y}dy-\frac{a_0^3}{16\mathcal{Z}^3}\int_0^{\infty}ye^{-y}dy\right]
\end{aligned}$$

Identificamos que las integrales son funciones Gamma, por lo que nos queda:

$$\begin{aligned}
&= \frac{e^2\mathcal{Z}^4}{\pi\epsilon_0 a_0^4}\left[\frac{a_0^3}{4\mathcal{Z}^3}\Gamma(2)-\frac{a_0^3}{64\mathcal{Z}^3}\Gamma(3)-\frac{a_0^3}{16\mathcal{Z}^3}\Gamma(2)\right]\\
&= \frac{e^2\mathcal{Z}^4}{\pi\epsilon_0 a_0^4}\left[\frac{a_0^3}{4\mathcal{Z}^3}(1)-\frac{a_0^3}{64\mathcal{Z}^3}(2)-\frac{a_0^3}{16\mathcal{Z}^3}(1)\right]\\
&= \frac{e^2\mathcal{Z}}{4\pi\epsilon_0 a_0}\left[1-\frac{1}{8}-\frac{1}{4}\right]\\
&= \frac{5e^2\mathcal{Z}}{32\pi\epsilon_0 a_0}
\end{aligned}$$

Inciso f)

Escribir el valor esperado del Hamiltoniano para estas funciones de onda como sumas de los términos anteriores $(2(b) - 2(c) + (e))$. Si se emplea la carga nuclear efectiva $\mathcal{Z}$ como parámetro, calcular el mínimo de este valor esperado. ¿A qué valor de $\mathcal{Z}$ corresponde? ¿Cuánto vale la energía para esta $\mathcal{Z}$? ¿Cómo se comprara este valor con la energía de amarre experimental para helio $E = -79.0eV$?

El valor esperado del Hamiltoniano para la función de onda $\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)$ se define como:

$$\langle H \rangle = \int\int \psi_{1s}^*(\vec{r}_1)\psi_{1s}^*(\vec{r}_2) H \left(\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)\right)\, dV_1 dV_2$$

Donde el Hamiltoniano H del átomo de Helio es $-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ (Con el 2 en el término $\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0}$ porque el átomo de Helio tiene 2 protones).

Este Hamiltoniano se puede reescribir como $H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2) - \frac{\mathcal{Z}e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) - \frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} = H_1 + H_2 - \frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$.

Con H_1 es el hamiltoniano hidrogenoide (con número atómico Z) para el primer electrón y H_2 para el segundo. Sustituimos esto en la expresión para $\langle H \rangle$:

$$\langle H \rangle = \int\int \psi_{1s}^*(\vec{r}_1)\psi_{1s}^*(\vec{r}_2)\left(H_1 + H_2 - \frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\right)\left(\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)\right)\, dV_1 dV_2$$

Pero como probamos en la parte b), ψ_{1s} es eigenfunción del Hamiltoniano hidrogenoide con eigenvalor $-\frac{\mathcal{Z}^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$. Por lo que tenemos que $H_{H1}\psi_{1s}(\vec{r}_1) = -\frac{\mathcal{Z}^2e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}\psi_{1s}(\vec{r}_1)$ y que $H_{H2}\psi_{1s}(\vec{r}_2) = -\frac{\mathcal{Z}^2e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}\psi_{1s}(\vec{r}_2)$. Nos queda entonces:

$$\begin{aligned}
&= \int\int \psi_{1s}^*(\vec{r}_1)\psi_{1s}^*(\vec{r}_2)\Bigg(- \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)\frac{\mathcal{Z}^2e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} - \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)\frac{\mathcal{Z}^2e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} - \frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2) + \\
&\qquad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)\Bigg)\, dV_1 dV_2 \\
&= \int\int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2|\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2\left(-\frac{\mathcal{Z}^2e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} - \frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\right) dV_1 dV_2 \\
&= -\frac{\mathcal{Z}^2e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\int\int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2|\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2\, dV_1 dV_2 - \int\int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2|\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2\frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) dV_1 dV_2 \\
&\qquad + \int\int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2|\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\, dV_1 dV_2 \\
&= -\frac{\mathcal{Z}^2e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\int\int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2|\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2\, dV_1 dV_2 - \int\int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2|\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2\frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1}\right) dV_1 dV_2 \\
&\qquad - \int\int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2|\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2\frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_2}\right) dV_1 dV_2 + \int\int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2|\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\, dV_1 dV_2
\end{aligned}$$

La primera integral es 1 porque se puede separar la integral de $|\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2$ multiplicada por la de $|\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2$, ambas dan como resultado 1 como se probó en el inciso a).

La segunda integral se puede escribir como $\int |\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 dV_2 \int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 \frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1}\right) dV_1$. De donde vemos que la integral sobre $\vec{r}_2$ da como resultado 1 porque ψ_{1s} está normalizado y la integral sobre $\vec{r}_1$ es la que resolvimos en el inciso c).

Similarmente, la tercera integral se puede escribir como $\int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 dV_1 \int |\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 \frac{(2-\mathcal{Z})e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_2}\right) dV_2$. De donde vemos que la integral sobre $\vec{r}_1$ da como resultado 1 y la integral sobre $\vec{r}_2$ es la que resolvimos en el inciso c).

Finalmente, la tercera integral es la que resolvimos en el inciso e).

Por lo tanto, tenemos que el resultado es:

$$\begin{aligned}
\langle H \rangle &= -\frac{\mathcal{Z}^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} - 2(c) + (e) \\
&= -\frac{\mathcal{Z}^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} - \frac{\mathcal{Z}(2-\mathcal{Z})e^2}{2\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{5e^2\mathcal{Z}}{32\pi\epsilon_0 a_0} \\
&= -\frac{\mathcal{Z}^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} - \frac{2\mathcal{Z}e^2}{2\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{\mathcal{Z}^2 e^2}{2\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{5e^2\mathcal{Z}}{32\pi\epsilon_0 a_0} \\
&= \frac{e^2}{\pi\epsilon_0 a_0}\left(\frac{\mathcal{Z}^2}{4} - \frac{27\mathcal{Z}}{32}\right)
\end{aligned}$$

Si se piensa en la carga nuclear efectiva $\mathcal{Z}$ como un parámetro, se puede calcular el valor mínimo de $\langle H \rangle$ conforme variamos el valor de $\mathcal{Z}$, lo cual por el principio variacional nos dará una cota superior al valor de la energía base del átomo de Helio.

Encontrar el valor de $\mathcal{Z}$ que minimiza $\langle H \rangle$ es fácil, pues solamente hay que derivar $\langle H \rangle$ respecto a $\mathcal{Z}$ e igualar a 0:

$$\begin{aligned}
0 = \frac{d\langle H \rangle}{d\mathcal{Z}} &= \frac{e^2}{\pi\epsilon_0 a_0}\left(\frac{\mathcal{Z}}{2} - \frac{27}{32}\right) \\
\Rightarrow\ & \frac{\mathcal{Z}}{2} - \frac{27}{32} = 0 \\
\Rightarrow\ \mathcal{Z} &= \frac{27}{16} = \boxed{1.6875}
\end{aligned}$$

Valor esperado de la energía para esta $\mathcal{Z}$:

Evaluamos $\langle H \rangle$ en este valor de $\mathcal{Z}$:

$$\begin{aligned}
\langle H \rangle &= \frac{e^2}{\pi\epsilon_0 a_0}\left(\frac{\mathcal{Z}^2}{4} - \frac{27\mathcal{Z}}{32}\right) \\
&= \frac{e^2}{\pi\epsilon_0 a_0}\left(\frac{(27/16)^2}{4} - \frac{27(27/16)}{32}\right) \\
&= -\frac{729}{1024}\frac{e^2}{\pi\epsilon_0 a_0}
\end{aligned}$$

Sustituyendo los valores de e, a_0, ϵ_0, tenemos que el valor esperado del Hamiltoniano es:

$$\langle H \rangle = -77.52\ eV$$

Este valor es entonces una cota superior al verdadero valor de la energía del estado base del Helio. El valor verdadero resulta ser $-79.0\ eV$, lo cual comprueba que la cota superior encontrada es bastante cercana al valor verdadero.