

QUIMICA FISICA II. CURSO 2003-2004. SERIE 04.

Teoría atómica: el átomo de dos electrones

1. El estado fundamental de un electrón confinado en una caja $x \in [0, a]$ viene dado por $\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \pi \frac{x}{a}$, y tiene una energía $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} \simeq \frac{4.93480}{a^2}$ en unidades atómicas. Sean las funciones $\varphi_0(x) = x$, $\varphi_1(x) = x(a-x)$ y $\varphi_2(x) = x^2(a-x)^2$.
 - (a) Normaliza $\varphi_0(x)$, calcula su energía variacional W_0 y observa que $W_0 < E_1$. Discute el resultado.
 - (b) Normaliza las funciones φ_1 y φ_2 y considera si son funciones de prueba variacionales válidas.
 - (c) Calcula sus integrales variacionales correspondientes, W_1 y W_2 , comprobando que se cumple el teorema variacional.
 - (d) Emplea el método variacional lineal para encontrar dos nuevas aproximaciones (energía y función de onda) para describir este sistema.

2. Utiliza las funciones siguientes para obtener el mejor valor aproximado de la energía en el estado fundamental del oscilador armónico 1D: (a) $\varphi_1 = (1 + c\xi^2)e^{-\xi^2}$, y (b) $\varphi_2 = e^{-p\xi^2}$, donde c y p son parámetros variacionales. Determina la calidad del resultado comparando energía y función de onda con las de la solución exacta.

3. Considera el Hamiltoniano $\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}$, que describe un átomo hidrogenoide cuyo estado fundamental tiene una energía $-\frac{Z^2}{2}$. (a) Encuentra la función variacional del tipo $\varphi(\vec{r}) = e^{-\alpha r^2}$ que mejor describe el estado fundamental de este sistema y calcula el error de su integral variacional W . (b) Repite el procedimiento con la función $\varphi(\vec{r}) = e^{-\zeta r}$ y justifica el valor del error obtenido en este caso.

4. **La partícula en una botella de cava:** Sea una partícula de masa m sometida a un potencial de la forma siguiente: $V(x) = A \sin(\pi x/a)$ si $x \in [0, a]$ y $V(x) \rightarrow \infty$ si $x < 0$ o $x > a$. Determina la solución aproximada a los primeros estados de este problema utilizando el método de variaciones lineal. Emplea como funciones de base las soluciones del problema de la partícula en la caja 1D: $\psi_n(x) = \sqrt{2/a} \sin(n\pi x/a)$. Puedes servirte de la siguiente integral:

$$I_{ij} = \frac{2}{a} \int_0^a \sin \frac{i\pi x}{a} \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{j\pi x}{a} dx = \begin{cases} 0 & (i+j \text{ impar}) \\ -\frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{i+j+1} + \frac{1}{i-j-1} + \frac{1}{j-i-1} + \frac{1}{1-i-j} \right) & (i+j \text{ par}) \end{cases}$$

donde hemos de entender que la contribución de una cualquiera de las fracciones es nula si su denominador es nulo.

5. **La partícula en una botella de cava 2D:** Sea una partícula de masa m sometida a un potencial de la forma siguiente: $V(x, y) = A \sin(\pi x/a) \sin(\pi y/a)$ si $x, y \in [0, a]$ y $V(x, y) \rightarrow \infty$ si $x, y < 0$ o $x, y > a$. Considera este potencial como una perturbación añadida al hamiltoniano de la partícula en una caja cuadrada, y utiliza la teoría de perturbaciones para encontrar: (1) la corrección a primer orden de la energía y función de onda del estado fundamental $|n_x = 1, n_y = 1\rangle$; (2) la corrección a primer orden de la energía y función de onda de los estados $|1, 2\rangle$ y $|2, 1\rangle$, degenerados en el problema no perturbado.

6. Encuentra los valores y vectores propios de las matrices siguientes:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 1 \\ -1 & 2 & -1 \\ 1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} 3 & 2i \\ -2i & 0 \end{pmatrix}.$$

7. En el tratamiento perturbativo del átomo de He, escribimos el Hamiltoniano como $\hat{H}^0 + \hat{H}^1$, donde $\hat{H}^0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$ y $\hat{H}^1 = r_{12}^{-1}$. Para la configuración electrónica excitada $1s2s$, considera como funciones de orden cero las partes espaciales de los estados singlete ($\Psi_s^0(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]$) y triplete ($\Psi_t^0(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]$) que se obtuvieron a partir de las consideraciones de antisimetría, donde $1s$ y $2s$ son los orbitales correspondientes al He^+ . Estima perturbativamente la energía de ambos estados hasta orden 1, sabiendo que $J_{1s2s} = \langle 1s(1)2s(2) | r_{12}^{-1} | 1s(1)2s(2) \rangle = \frac{17Z}{81}$ y $K_{1s2s} = \langle 1s(1)2s(2) | r_{12}^{-1} | 2s(1)1s(2) \rangle = \frac{16Z}{729}$. Estima también la separación entre ambos niveles, $E_s - E_t$, cuyo valor experimental es $29 mE_h$ (milihartree).