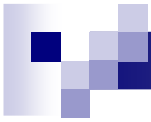


## TEMA 2

# L'àtom de dos electrons

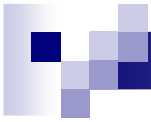


## Sumari

- ☐ Introducció
- ☐ Simetries
- ☐ L'espectre experimental d'àtoms helioides
- ☐ El model de partícules independents
- ☐ Estat fonamental
- ☐ Estats excitats
- ☐ Exercicis

## Bibliografia

- ☐ Woodgate, capítol 6
- ☐ Bransden, Joachain, capítol x



## Introducció

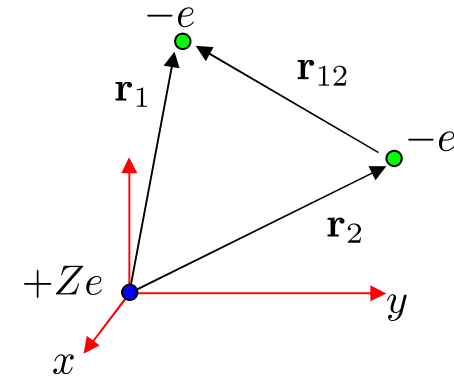
- ☐ Sistema més petit amb interacció e-e
- ☐ Permet encara el tractament perturbatiu
- ☐ Efectes espectroscòpics de l'espín (simetria para-orto)
- ☐ Il·lustra l'estructura atòmica típica de l'esquema LS
- ☐ Efectes d'espín-òrbita menyspreables
- ☐ Tractaments perturbatius i variacionals analítics
- ☐ Estats fonamental i excitats

# Simetries

Per intercanvi d'etiquetes dels dos electrons

$$\Psi(1, 2) \equiv \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(\eta_1, \eta_2)$$

$$\eta_{1,2} = \uparrow, \downarrow$$



Equació d'Schrödinger, part espacial (en au)

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Intercanvi de coordenades espaials:  $[P_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2}, H] = 0$   $\begin{cases} \Psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) & \text{simètrica} \\ \Psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) & \text{antisimètrica} \end{cases}$

Singlet o triplet d'espi:

$$\chi_{S, M_S}(\eta_1, \eta_2) \quad \begin{array}{ll} \text{singlet} & \chi_{00}(\eta_1, \eta_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(\eta_1)\chi_-(\eta_2) - \chi_-(\eta_1)\chi_+(\eta_2)) \\ \text{triplet} & \begin{cases} \chi_{11}(\eta_1, \eta_2) = \chi_+(\eta_1)\chi_+(\eta_2) \\ \chi_{10}(\eta_1, \eta_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(\eta_1)\chi_-(\eta_2) + \chi_-(\eta_1)\chi_+(\eta_2)) \\ \chi_{1-1}(\eta_1, \eta_2) = \chi_-(\eta_1)\chi_-(\eta_2) \end{cases} \end{array}$$

Dues classes d'estats amb el principi de Pauli

$$\Psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{00}(\eta_1, \eta_2) \quad \text{Para-heli}$$

$$\Psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{1M_S}(\eta_1, \eta_2) \quad \text{Orto-heli}$$

Sèrie isoelectrònica:  $\text{H}^-$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{+2}$ , ...

$\text{HeI}$ ,  $\text{LiII}$ ,  $\text{BeIII}$ , ...

$$\text{Operadors} \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{L} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2 \\ \vec{L}^2 \rightarrow L(L+1) \\ L_z \rightarrow M_L \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \\ \vec{S}^2 \rightarrow S(S+1) \\ S_z \rightarrow M_S \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2 \\ \vec{J}^2 \rightarrow J(J+1) \\ J_z \rightarrow M_J \end{array} \right.$$

Notació espectroscòpica:  $^{2S+1}L_J$

singlets:  $^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, \dots$

triplets:  $^3S_1, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^3D_1, ^3D_2, ^3D_3, \dots$

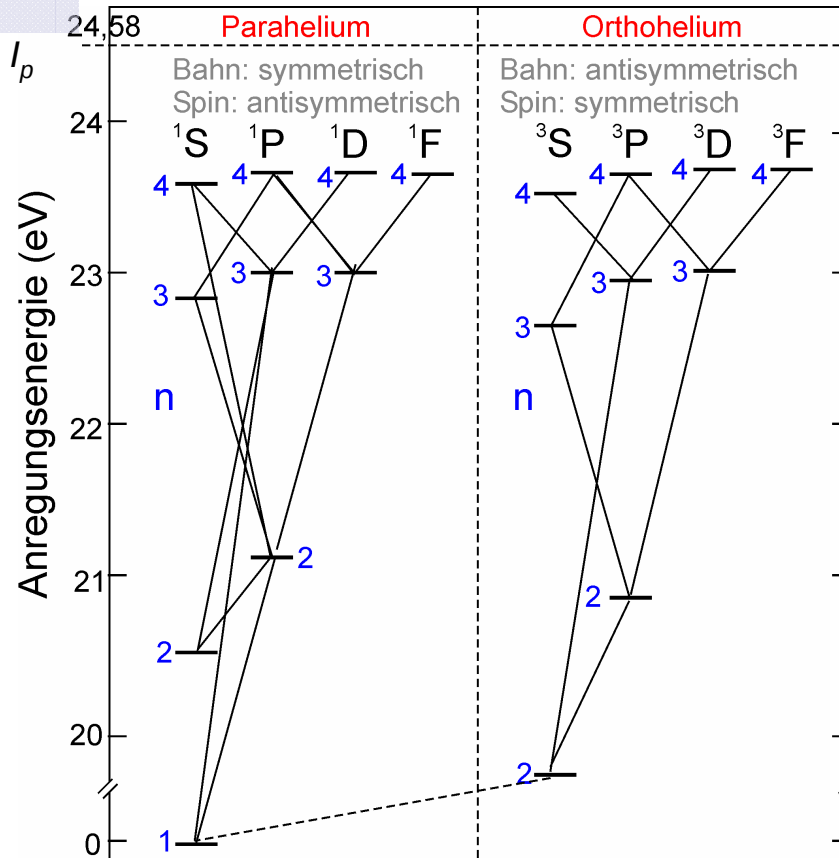
*multiplets*

# Espectre experimental de l'àtom d'heli

continu (autoionitzant)

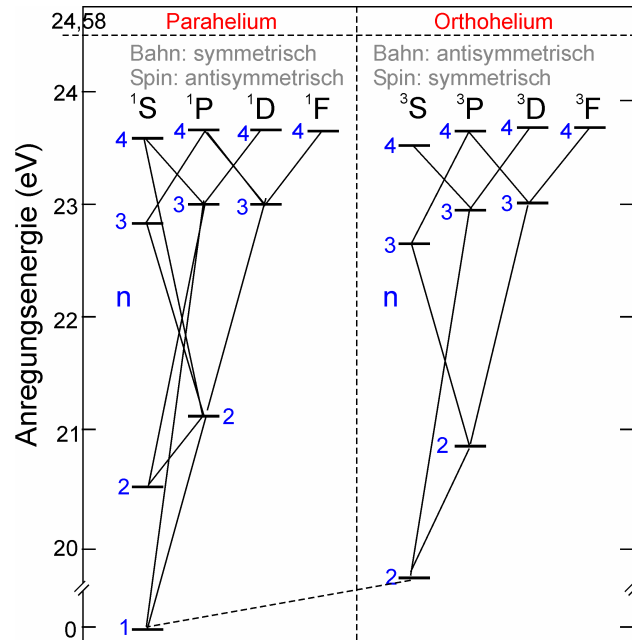
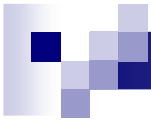
Llindar de ionització  $1e$ ,  $I_p$

discret

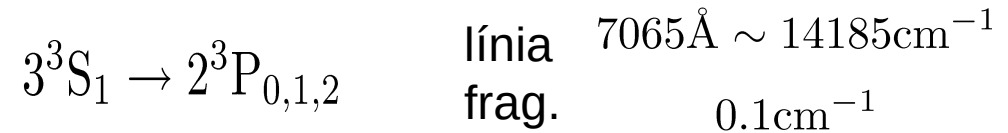


Energies referides a la ionització total ( $2e$ ):

$$E_0(\text{He}) = -79.0 \text{ eV} \quad E_0(\text{He}^+) \sim -2 H = -54.4 \text{ eV} \quad I_p = E_0(\text{He}^+) - E_0(\text{He}) \sim 24.58 \text{ eV}$$

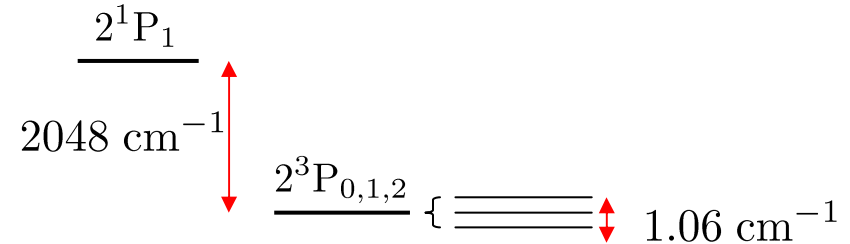


### Fragmentacions típiques:



Estructura fina petita  
Interacció espí-orbita poc important

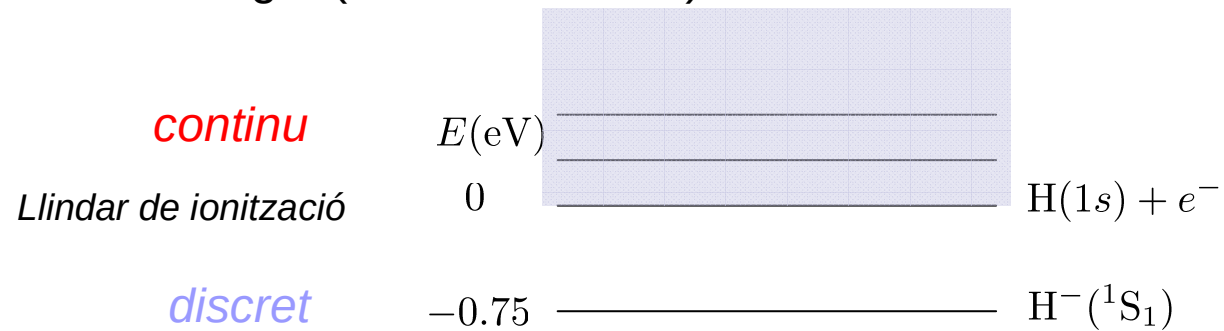
### Separació singlet-triplet i fragmentació:



Gran separació entre termes singlets i triplets  
Triplets més baixos  
Petit desdoblaments en J's dels triplets  
Esquema LS vàlid  
L'estat  $1^3S$  no hi és

## Espectre del ió $H^-$

Un sol estat lligat (no autoionitzant)



Per a  $Z > 2$ , comportament similar al He



# El model de partícules independents

Punt de partida de les descripcions teòriques

Menyspream interaccions electró-electró (termes a 2 cossos)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

|                 |                                                           |                             |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------|
| $\mathcal{H}_0$ | $= h_1 + h_2$                                             | Hamiltonià suma             |
| $h_i$           | $= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \text{ (a.u.)}$ | Contribució monoelectrònica |
| $\mathcal{H}'$  | $= \frac{1}{r_{12}} \text{ (a.u.)}$                       | Interacció que menyspream   |

Orbitals monoelectrònics

$$h_i \psi_{n_i \ell_i m_i}(\mathbf{r}_i) = \epsilon_{n_i} \psi_{n_i \ell_i m_i}(\mathbf{r}_i)$$
$$\epsilon_{n_i} = -\frac{Z^2}{2n_i^2} \text{ (a.u.)}$$

Estats atòmics (2 electrons)

$$\mathcal{H}_0 \Psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_{n_1 n_2}^{(0)} \Psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

para  
orto

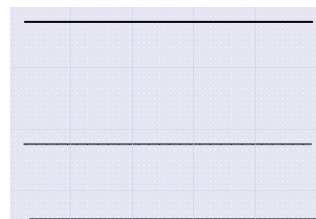
$$\Psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_1)]$$
$$E_{n_1 n_2}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} \left[ \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right] \text{ (a.u.)}$$

Massa degeneracions!!  
para-orto, en L's, en S's

## Estats massa lligats (falta repulsió)

$$\begin{aligned}
 E_{11}^{(0)} &= -4 \text{ a.u.} = -108.8 \text{ eV} & (\text{expt. } -79.0 \text{ eV}) \\
 I_p^{(0)} &= E_0(\text{He}^+) - E_{11}^{(0)}(\text{He}) = -2 - (-4) \text{ (a.u.)} = 54.4 \text{ eV} & (\text{expt. } 24.6 \text{ eV})
 \end{aligned}$$

## Descriu però els estats autoionitzants



$$\text{He}^{++} + e^- + e^-, E = 0$$

$$E_{22}^{(0)} = -1 \text{ a.u.}$$

$$\text{He}^+(1s) + e^-, E = -2 \text{ a.u.}$$

$$E_{11}^{(0)} = -4 \text{ a.u.}$$

## Estats del discret

$$E_{1n}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} \left[ 1 + \frac{1}{n^2} \right] \text{ (a.u.)}$$

$$\Psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{nLM}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{100}(\mathbf{r}_2)\psi_{nLM}(\mathbf{r}_1)]$$

## El model millora a mesura que $Z$ creix:

$$Z = 1 \quad E_{11}^{(0)}(\text{H}^-) = -27.2 \text{ eV} \quad (\text{expt. } -14.4 \text{ eV})$$

$$Z = 6 \quad E_{11}^{(0)}(\text{C}^{4+}) = -980 \text{ eV} \quad (\text{expt. } -882 \text{ eV})$$



□ La interacció residual  $\mathcal{H}' = \frac{e^2}{r_{12}}$  farà que:

- es trenqui la degeneració para-orto degut a la diferent repulsió
- es trenqui la degeneració en moment angular (ex. 1s-nl)
- pujarà el estat, deixant només un estat discret per a  $H^-$

□ Model de partícules independents generalitzat:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_0 &= h_1 + h_2 \\ h_i &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i)\end{aligned}$$

Si  $U(r) = -\frac{Z_{\text{ef}}}{r}$  a.u.  $\longrightarrow E_{11}^{(0)} = -Z_{\text{ef}}^2$  i  $Z_{\text{ef}} = 1.70$  reproduïx el valor experimental de l'estat fonamental de l'He.

$U(r)$  general trenca la degeneració accidental

$$E_{n_1 \ell_1, n_2 \ell_2}^{(0)} = \epsilon_{n_1 \ell_1} + \epsilon_{n_2 \ell_2}$$

# Estat fonamental de l'àtom de dos electrons

Com ja hem vist és

$$\Psi_0(1, 2) = \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{00}(\eta_1, \eta_2)$$

↙ simètrica

## ■ Teoria de pertorbacions

Basada en el model de partícules independents estrictes

$$\Psi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)}$$

$$E_0^{(0)} = -Z^2 \text{ au}$$

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \frac{Z^6}{\pi^2} \int d^3r_1 d^3r_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} \text{ au}$$

Expansió multipolar

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \underbrace{\sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell m}(\theta_2, \phi_2)}_{T^{(\ell)}(\theta_1, \phi_1) \cdot T^{(\ell)}(\theta_2, \phi_2)}$$

## Integrals 'tallades' a trossos

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= 16Z^6 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_>} \\ &= 16Z^6 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1} \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2} + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2Zr_2} \right] = \dots \\ &= \frac{5}{8}Z \text{ a.u.} \end{aligned}$$

## Reagrupant

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \left( -Z^2 + \frac{5}{8}Z \right) \text{ au} \\ I_p &= E_0(\text{He}^+) - E_0(\text{He}) = \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8}Z \text{ au} \end{aligned}$$

## Resultats en au

|                 | $E_0^{(0)}$ | $E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$ | exact  |
|-----------------|-------------|-------------------------|--------|
| H <sup>-</sup>  | -1          | -0.375                  | -0.528 |
| He              | -4          | -2.750 (5%)             | -2.904 |
| C <sup>4+</sup> | -36         | -32.25 (0.4%)           | -32.41 |

## ■ Mètode variacional

Simple (1 paràmetre)  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\alpha^3}{\pi} e^{-\alpha(r_1+r_2)}$

$$E(\alpha) = \langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle = \alpha \left( \alpha - 2Z + \frac{5}{8} \right) \text{ au} \quad (\text{exercici})$$

Mínimització  $\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2 \text{ au}$

$$E = - \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2 \text{ au}$$
$$I_p = -\frac{Z^2}{2} + \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2 \text{ au}$$

## Resultats

|                 | $E_0^{(0)}$ | $E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$ | var. 1p       | exact  |
|-----------------|-------------|-------------------------|---------------|--------|
| H <sup>-</sup>  | -1          | -0.375                  | -0.473        | -0.528 |
| He              | -4          | -2.750 (5%)             | -2.848 (2%)   | -2.904 |
| C <sup>4+</sup> | -36         | -32.25 (0.4%)           | -32.35 (0.2%) | -32.41 |

## □ Variacional 2 paràmetres (apantallament asimètric)

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{N} e^{-\alpha(sr_> + r_<)}$$

Minimització per a  $\alpha$  i  $s$  de  $E(\alpha, s, Z)$

## □ Mescla de configuracions $(1s)^2$ i $(1s)(2s)$ amb apantallament 2s

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \alpha \psi_{100}^{(Z)}(1) \psi_{100}^{(Z)}(2) \\ &+ \beta \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \psi_{100}^{(Z)}(1) \psi_{200}^{(\tau)}(2) + \psi_{100}^{(Z)}(2) \psi_{200}^{(\tau)}(1) \right]\end{aligned}$$

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1$$

Minimització per a  $\tau$  i  $\alpha$  de  $E(\tau, \alpha, Z)$

## □ Resultat exacte: la sèrie de Hylleraas

$$\begin{aligned}s &= r_1 + r_2 \\ t &= r_1 - r_2 \\ u &= r_{12}\end{aligned}\quad \Phi(s, t, u) = e^{-ks} \sum_{\ell m n=0}^N C_{\ell 2m n} s^\ell t^{2m} u^n$$

Paràmetres:  $k, C$ 's

Estat simètric, parell en  $t$

Convergència per a  $N$  gran

## ■ Potencial de ionització del HeI

|                     | $I_p(\text{cm}^{-1})$ |
|---------------------|-----------------------|
| Expt.               | $198310.82 \pm 0.15$  |
| Pert. pur           | 164583 (17%)          |
| Var. 1p             | 185979 (6%)           |
| $(1s)^2 + (1s)(2s)$ | 187547 (5%)           |
| Var. 2p             | 191356 (3%)           |
| Exacte              | 198344.58 (0.02%)     |
| corr. rel. i rad.   | 198310.699            |

És considerat un dels millors acords científics entre teoria i experiment

Per a Z majors els mètodes simples van encara millor

Per a H<sup>-</sup> únicament el metode variacional a 2p dona lligat



## Estats excitats de l'àtom de dos electrons

□ Perturbació amb estats degenerats per intercanvi

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

$$\left. \begin{array}{l} u_{ab}(1, 2) = u_a(1)u_b(2) \\ u_{ba}(1, 2) = u_b(1)u_a(2) \end{array} \right\} \text{degenerats}$$

Correccions als estats

$$\left| \begin{array}{cc} \langle u_{ab} | \mathcal{H}' | u_{ab} \rangle - \Delta E & \langle u_{ab} | \mathcal{H}' | u_{ba} \rangle \\ \langle u_{ba} | \mathcal{H}' | u_{ab} \rangle & \langle u_{ba} | \mathcal{H}' | u_{ba} \rangle - \Delta E \end{array} \right| \equiv \left| \begin{array}{cc} J - \Delta E & K \\ K & J - \Delta E \end{array} \right| = 0$$

$$J = \langle u_a(1)u_b(2) | \mathcal{H}' | u_a(1)u_b(2) \rangle \quad \text{terme directe}$$

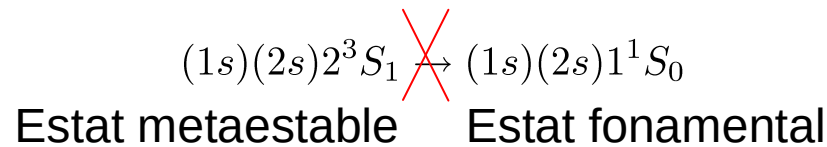
$$K = \langle u_a(1)u_b(2) | \mathcal{H}' | u_b(1)u_a(2) \rangle \quad \text{terme d'intercanvi}$$

$$\Delta E = J + K \rightarrow \Psi_+(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_{ab} + u_{ba})$$

$$\Delta E = J - K \rightarrow \Psi_-(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_{ab} - u_{ba})$$

❑ No hi ha elements de matriu creuats  $\langle \Psi_+ | \mathcal{O}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \Psi_- \rangle = 0$

❑ Les transicions singlet-triplet estan prohibides



❑ Estats del discret: trenca la degeneració L, S

$$(1s)(n\ell) : ^{2S+1}L \quad \text{amb } L = \ell$$

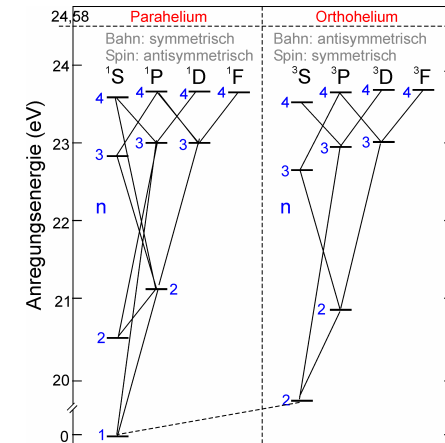
$$E = -\frac{Z^2}{2} - \frac{Z^2}{n^2} + J_{n\ell} \pm K_{n\ell}$$

Para-singlet  
Orto-triplet

Amb els orbitals  $\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$

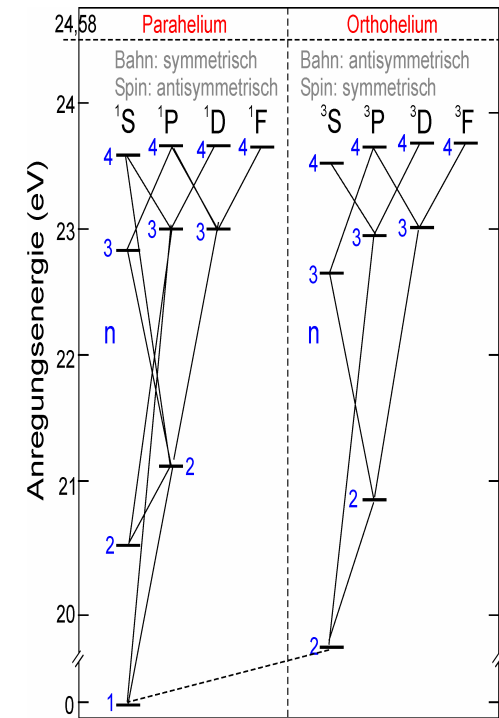
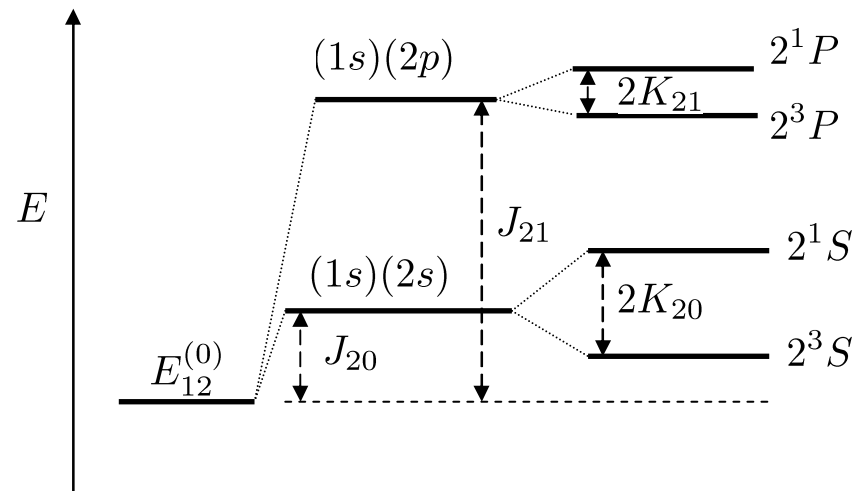
$$J_{n\ell} = \int |\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 = \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{n\ell}(r_2)^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}(r_1)^2 \frac{1}{r_{>}}$$

$$\begin{aligned} K_{n\ell} &= \int \psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{n\ell m}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_1) d^3r_1 d^3r_2 \\ &= \frac{1}{2\ell+1} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{10}(r_2) R_{n\ell}(r_2) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{n\ell}(r_1) \frac{r_{<}^\ell}{r_{>}^{\ell+1}} \end{aligned}$$



$J_{nl} > 0$       apantalla  
 $K_{nl}$             fragmenta

□ diagrama  $n_1=1$   $n_2=2$



## ❑ Mètode variacional per a estats excitats

La funció de prova ha d'esser ortogonal als estats d'energia inferior

Estats de diferent simetria ja són ortogonals

Només ens hem de preocupar dels estats inferiors de la mateixa simetria

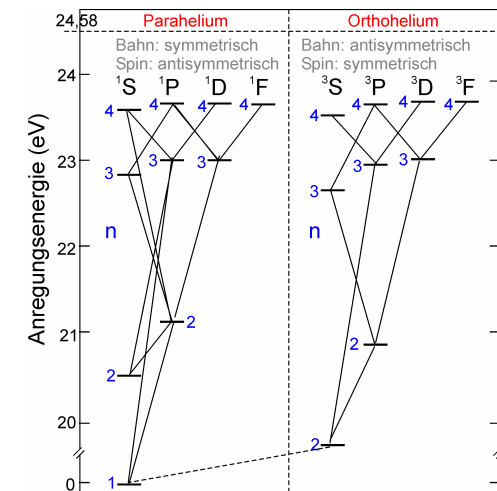
### ❑ L'estat $2^3S$

triplet més baix

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{N} [u_{1s}(r_1)v_{2s}(r_2) - u_{1s}(r_2)v_{2s}(r_1)]$$

$$u_{1s} = e^{-Z_i r}$$

$$v_{2s} = (1 - Z_o r/2)e^{-Z_o r/2}$$



paràmetres  $Z_i = 2.01, Z_o = 1.53 \Rightarrow E = -2.167\text{au}$  ( $Ex. - 2.175\text{au}$ )

## □ Estats $2^1P, 2^3P$

Estats P més baixos

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{N}_{\pm} [u_{1s}(r_1)v_{2pm}(r_2) \pm u_{1s}(r_2)v_{2pm}(r_1)]$$

$$u_{1s} = e^{-Z_i r}$$

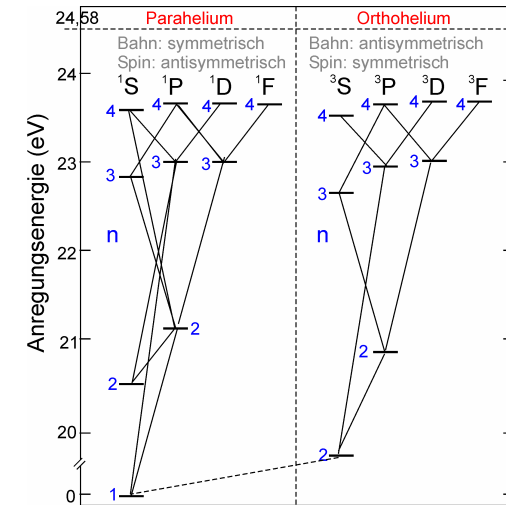
$$v_{2pm} = r e^{-Z_o r/2} Y_{1m}(\theta, \phi)$$

paràmetres

$$2^1P : \quad Z_i = 2.00, Z_o = 0.97 \Rightarrow E = -2.123\text{au} \quad (Ex. - 2.124\text{au})$$

$$2^3P : \quad Z_i = 1.99, Z_o = 1.09 \Rightarrow E = -2.131\text{au} \quad (Ex. - 2.133\text{au})$$

$$Z_o \approx 1 \quad Z_i \approx 2 \quad \text{apantallament total}$$



## □ Estat $2^1S$

Segon estat S para, configuració  $1s2s$   
S'ha d'imposar ortogonalitat a l'estat  $1^1S$

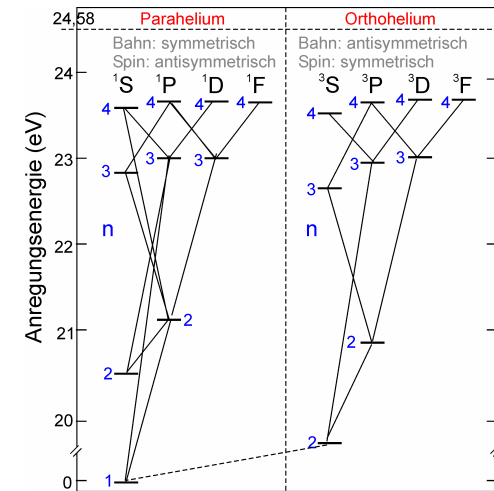
$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{N} [u_{1s}(r_1)v_{2s}(r_2) + u_{1s}(r_2)v_{2s}(r_1)]$$

$$u_{1s} = e^{-2r}$$

$$v_{2s} = e^{-\tau_1 r} - C r e^{-\tau_2 r}$$

Ho verifiquen els paràmetres (Byron-Joachain)

$$2^1S : \quad \tau_1 = 0.865, \tau_2 = 0.522, C = 0.432 \Rightarrow E = -2.143\text{au} \quad (Ex. - 2.146\text{au})$$



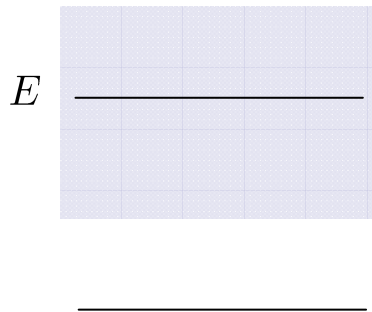
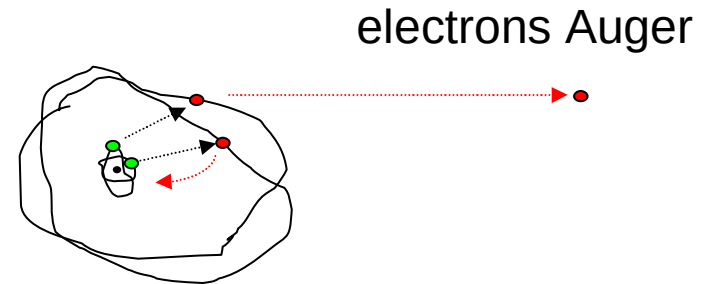
## ❑ Estats doblement excitats

Els dos electrons tenen  $n > 1$

Dins el continu per a  $\text{He}^+$  i un electró lliure

Autoionitzants

Decaiment no radiatiu



Exemple  $(2s)^2$ . Coexistència de dos estats a l'energia E:

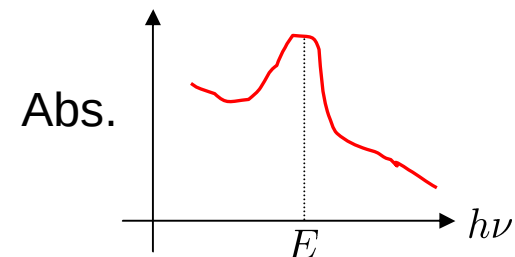
$\text{He } ((2s)^2) \quad |S\rangle$

$\text{He}^+(1s) + e^- \text{ lliure} \quad |K\rangle$

Ritme de transició amb la regla d'or de Fermi

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle K|V|S\rangle|^2 \rho_{\text{cont}}(E)$$

Ressonàncies a l'absorció  
de radiació EM:



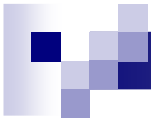
## Exercicis

- 2.1- Considerar l'estat fonamental de l'àtom de 2 electrons a la configuració  $(1s)^2$ . Suposar per a cada electró una funció d'ona apantallada del tipus hidrogenoide i càrrega efectiva  $\alpha = Z - \sigma$ . Calcular el valor esperat de l'Hamiltonià amb aquesta funció d'ona i demostrar que  $\alpha = Z - \frac{5}{16}$  el minimitza. Calcular l'energia de ionització per a  $Z = 1, \dots, 8$ , i comparar amb l'experiència (resultats de la taula).

|            | H <sup>-</sup> | He   | Li <sup>+</sup> | Be <sup>++</sup> | C <sup>4+</sup> | O <sup>6+</sup> |
|------------|----------------|------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| $Z$        | 1              | 2    | 3               | 4                | 6               | 8               |
| $I_p$ (eV) | 0.76           | 24.5 | 75.6            | 153.6            | 393             | 738             |

- 2.2- A l'àtom d'He neutre considerem un electró a l'estat  $1s$  i l'altre a un estat excitat  $n\ell$  general. Determinar l'expressió formal de l'energia de ionització  $I_p$  del paraheli i de l'ortoheli. Calcular a continuació els valors de  $I_p$  per al cas  $n\ell \equiv 2p$  i comparar amb l'experiment (paraheli 3.368 eV, ortoheli 3.623 eV). Utilitzar funcions d'ona hidrogenoides amb apantallament d'una unitat de càrrega per a l'electró  $2p$ .
- 2.3- Suposar que l'estat fonamental de l'àtom d'He es pot aproximar de la següent manera. Descriure cada electró  $1s$  amb una funció d'ona del tipus  $e^{-\alpha r}$  degudament normalitzada. Utilitzar aquesta funció d'ona per calcular l'energia d'un electró  $e^{-\alpha_1 r}$  sotmès al camp del nucli i a la repulsió promitjada esfèricament de l'altre electró  $e^{-\alpha_2 r}$ . Minimitzar aquesta energia variant  $\alpha_1$ , amb  $\alpha_2$  fitxe, i posteriorment imposar  $\alpha_1 = \alpha_2$ . Comprovar que el valor de  $\alpha$  obtingut coincideix amb el del problema 2.1. Comparar l'energia obtinguda amb el valor experimental de  $I_p$  i amb el valor teòric del problema 2.1 per a  $Z = 1, \dots, 8$ .
- 2.4- Amb la funció d'onda per a cada electró  $1s$  del problema anterior calcular:
- (a) el valor de  $r$  que correspon a la màxima densitat de probabilitat radial per a cada electró,
  - (b) el valor esperat  $\langle r \rangle$  per a cada electró.





- 2.5- Un àtom d'He es troba a un estat doblement excitat de configuració  $2s2p$ . Aquest estat és autoionitzant ja que pot decaure espontàniament per emissió d'un electró Auger, quedant l'àtom a l'estat fonamental  $1s$  de l'ió  $\text{He}^+$ . Suposar per a l'electró  $2s$  una funció hidrogenoide amb  $Z = 2$  i per al  $2p$  una amb apantallament d'una unitat  $Z = 1$ . Obtenir les energies dels estats paraheli i ortoheli d'aquesta configuració autoionitzant i les energies cinètiques dels electrons emesos en el mode de decaïment anterior.
- 2.6- Quan consideram el moviment nuclear a l'àtom d'He apareix el terme denominat de *polarització de massa*,  $-\frac{\hbar^2}{M} \nabla_1 \cdot \nabla_2$ , on  $M$  és la massa del nucli i  $\nabla_i$  es refereix a la posició de l'electró  $i$ -èssim (Appèndix 8 del llibre de Bransden i Joachain). Calcular la correcció perturbativa a l'energia dels estats  $(1s)(2p)^{1,3}P$ . Utilitzar funcions hidrogenoides amb apantallament d'una unitat per a l'orbital  $2p$ .