

Estructura de la materia 3

NOTAS DE CLASE 2. ATOMOS CON DOS ELECTRONES.

EL HELIO

J. Miraglia

*Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas
y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Argentina.*

(Dated: August 30, 2013)

Abstract

EL ATOMO DE HELIO.

Metodo de LeSech-Frolov. Metodo de Close Coupling.

HARTREE FOCK

Determinantes de Slater. Estado fundamental singlete. Estados excitados: tripletes. Estados excitados: singletes. Estados excitados simples mas altos. Estados excitados dobles

EMISION AUGER. vidas medias y anchos de lineas. Otros procesos dielectronicos.

APPENDICE. Dos integrales de interes

Falta, Generalizar Auger a dielectronic recombination, etc espanol, acentos las figuras y las referencias.

PACS numbers:

I. EL ATOMO DE HELIO

Comencemos escribiendo el hamiltoniano para un sistema no relativista con dos electrones (en este capitulo usamos unidades atomicas $\hbar = m_e = e = 1$)

$$\begin{aligned} H &= H_0 + V, \\ V &= -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \\ H_0 &= -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_2}^2, \end{aligned} \quad (1)$$

donde, como es usual,

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_1, \text{ es la posicion del electron 1 con respecto al nucleo} \\ \vec{r}_2, \text{ es la posicion del electron 2 con respecto al nucleo} \\ \vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \text{ es la posicion del electron 1 con respecto al 2} \\ \vec{r} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \\ Z \text{ es la carga nuclear puntual y de masa infinita } (Z = 2 \text{ para Helio}) \end{array} \right. \quad (2)$$

La funcion de onda exacta del estado fundamental (Φ_{1s^2} singlete) debe satisfacer los siguientes requerimientos

$$\Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_{1s^2}(\vec{r}_2, \vec{r}_1), \quad \text{por } \mathbf{exchange}. \text{ Singlete}$$

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 |\Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = 1, \quad \mathbf{normalizacion} \quad (3)$$

$$\frac{1}{\Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \frac{\partial}{\partial r_1} \Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Big|_{r_1=0} = \frac{1}{\Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \frac{\partial}{\partial r_2} \Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Big|_{r_2=0} = -Z, \quad (4)$$

Kato nuclear

$$\frac{1}{\Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Big|_{r_{12}=0} = \frac{1}{2}, \quad \text{tambien } \mathbf{Kato} \text{ interelectronico} \quad (5)$$

$$\mathcal{V} = -\frac{\langle \Phi_{1s^2} | V | \Phi_{1s^2} \rangle}{\langle \Phi_{1s^2} | H_0 | \Phi_{1s^2} \rangle} = 2, \quad \text{teorema del } \mathbf{Virial} \quad (6)$$

Antes de comenzar con Hartree Fock es conveniente introducir dos tipos de soluciones que se usan actualmente para describir la correlacion electronica con gran precision para el caso de atomos con pocos electrones. En esta tematica, generalmente la Fisica no tiene interes en

determinar las energias con gran precision, de eso se ocupa la Quimica Cuantica. La Fisica se interesa actualmente en tener funciones de onda que tengan en cuenta la correlacion electronica lo mas correctamente posible para describir los fenomenos dinamicos multiples, tales como doble ionizacion, captura, doble fotoionizacion, etc. Son dos los metodos que vamos a introducir, solucion del tipo LeSech y el metodo de expansion en armonicos esfericos.

A. Metodo de Close Coupling

Si para un electron se proponia

$$\Phi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_l^m(\hat{r}), \quad (7)$$

para dos electrones se propone que cualquier funcion puede desarrollarse, en terminos de armonicos esfericos, en su forma mas general asi

$$\begin{aligned} \Phi^{LM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = & \frac{1}{r_1 r_2} \sum_{l_1, l_2} P_{l_1, l_2}^{LM}(r_1, r_2) \\ & \sum_{m_1, m_2} C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} Y_{l_1}^{m_1 *}(\hat{r}_1) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{r}_2) \end{aligned} \quad (8)$$

donde L y M son los momentos orbitales y azimutales del sistema. Los Y_l^m son los armonicos esfericos y los $C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L}$ son los coeficientes de Clebsch–Gordan. Para el caso particular de Φ_{1s^2} ($L = M = 0$, $l_1 = l_2 = l$) se reduce a

$$\Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{r_1 r_2} \sum_l P_{l,l}(r_1, r_2) \frac{(-1)^l}{\sqrt{2l+1}} F(\cos \theta_{12}) \quad (9)$$

$$F(\cos \theta_{12}) = \sum_m Y_l^{m*}(\hat{r}_1) Y_l^m(\hat{r}_2) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta_{12}) \quad (10)$$

$$\cos \theta_{12} = \hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2 \quad (11)$$

donde hemos usado el teorema de adiccion. Los valores de $P_{l_1, l_2}^{LM}(r_1, r_2)$ se determinan en forma numerica, generalmente en grillas. La precision depende de la base. Su calculo es muy tedioso, pero un vez obtenidos los elementos $P_{l,l}(r_1, r_2)$, se guardan y con ellos se puede calcular cualquier elemento de matriz. En ppio. la forma (8) deberia ser correcta en la medida que la suma sea infinita. Nunca lo es.

B. Metodo de LeSech-Frolov

Este metodo consiste en considerar la siguiente funcion de prueba

$$\Phi(r_1, r_2, r_{12}) = N \sum_{j_1, j_2, j_3} \exp(-\alpha_{j_1} r_1 - \beta_{j_2} r_2 - \gamma_{j_3} r_{12}) r_1^{j_1} r_2^{j_2} r_{12}^{j_3} \quad (12)$$

y se determina todos los coeficientes imponiendoseles las condiciones de exchange y Kato, y el principio de minima energia,

$$E = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (13)$$

Los autovalores y autoenergias corresponden a los estados de la paridad usada. Las integrales no son complicadas (ver apendice). El estado fundamental es el Φ_{1s^2} , los otros son $\Phi_{1s,2s}$, $\Phi_{1s,3s}$, etc. Con estos metodos se encuentra la energia con una precision altisima (Frolov?) La mas elemental de estas funciones es

$$\Phi_{1s^2}(r_1, r_2, r_{12}) = N \exp(-Zr_1 - Zr_2) \left[1 + \frac{r_{12}}{2} \exp(-\lambda r_{12}) \right] \quad (14)$$

que satisface las condiciones de paridad y Kato.

C. HARTREE FOCK

1. Determinantes de Slater

Repasemos el caso del del helio, como se vio en cuantica. No consideremos correcciones relativistas ni de spin. Tomemos este camino en forma pedestre que nos permitira generalizarlo luego a muchos electrones. Dado los 2 electrones en dos orbitales a y b, es posible construir 4 determinantes de Slater

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1) \uparrow_1 & \phi_b(\vec{r}_1) \uparrow_1 \\ \phi_a(\vec{r}_2) \uparrow_2 & \phi_b(\vec{r}_2) \uparrow_2 \end{vmatrix} & \Phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1) \downarrow_1 & \phi_b(\vec{r}_1) \downarrow_1 \\ \phi_a(\vec{r}_2) \downarrow_2 & \phi_b(\vec{r}_2) \downarrow_2 \end{vmatrix} \\ \Phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1) \uparrow_1 & \phi_b(\vec{r}_1) \downarrow_1 \\ \phi_a(\vec{r}_2) \uparrow_2 & \phi_b(\vec{r}_2) \downarrow_2 \end{vmatrix} & \Phi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1) \downarrow_1 & \phi_b(\vec{r}_1) \uparrow_1 \\ \phi_a(\vec{r}_2) \downarrow_2 & \phi_b(\vec{r}_2) \uparrow_2 \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (15)$$

cualquier estado sera una combinacion de estos 4 determinantes renormalizados a la unidad.

2. Estado fundamental singlete

Consideremos el caso $a = b = 1s$, $1s^2 \ ^1S$ (energía exacta=-2.9037 a.u.=79.01eV eV, NIST, Martin). En este caso el determinante Φ_1 y Φ_2 se anulan (ppio. de Pauli). Φ_3 es equivalente a Φ_4 ($\Phi_3 = -\Phi_4$) con lo que

$$\Phi_{1s^2} = \Phi_3 = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2) \underbrace{\left[\frac{\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2}{\sqrt{2}} \right]}_{\chi_{0,0}} \quad (16)$$

$$\Phi_{1s^2} = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)\chi_{0,0} = \langle 1, 2 | \underbrace{1s, 1s}_{n_1l_1, n_2l_2}, \underbrace{0, 0}_{L, M} \rangle = \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | \Phi_{1s^2} \rangle \quad (17)$$

Ahora vamos a calcular $\langle E \rangle = \langle \Phi_{1s^2} | H | \Phi_{1s^2} \rangle$. Nada hemos dicho de la expresión de ϕ_{1s} .

$$\langle E \rangle = \langle \Phi_{1s^2} | H | \Phi_{1s^2} \rangle, \quad H = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad (18)$$

$$H_{1/2} = -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_{1/2}}^2 - \frac{Z}{r_{1/2}} \quad (19)$$

$$\langle E \rangle = \langle \Phi_{1s^2} | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | \Phi_{1s^2} \rangle \quad (20)$$

$$= \langle 1s, 1s | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | 1s, 1s \rangle \underbrace{\chi_{0,0}^\dagger \chi_{0,0}}_1 \quad (21)$$

Ahora proponemos

$$\phi_{1s}(r) = \phi_{1s}(\xi|r) = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} \exp(-\xi r), \quad \text{que satisface unitariedad !} \quad (22)$$

$$\langle \phi_{1s} | \phi_{1s} \rangle = 1. \quad (23)$$

Calculemos $\langle E \rangle$ y hagamoslo en detalle

$$\langle E \rangle = I + J \quad (24)$$

$$I = \langle 1s, 1s | -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} | 1s, 1s \rangle \quad (25)$$

$$= \langle 1s, 1s | \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{\xi}{r_1}}_{H_1(\xi)} - \underbrace{\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_2}^2 - \frac{\xi}{r_2}}_{H_2(\xi)} + \frac{\xi - Z}{r_1} + \frac{\xi - Z}{r_2} | 1s, 1s \rangle \quad (26)$$

$$= -2\frac{\xi^2}{2} + 2(\xi - Z)\langle 1s, 1s | \frac{1}{r_1} | 1s, 1s \rangle \quad (27)$$

$$= -\xi^2 + 2(\xi - Z)\langle 1s | \frac{1}{r} | 1s \rangle \quad (28)$$

$$J = \langle 1s, 1s | \frac{1}{r_{12}} | 1s, 1s \rangle \quad (29)$$

Segun el Appendice tenemos

$$\langle 1s | \frac{1}{r_1} | 1s \rangle = \frac{\xi^3}{\pi} \int d\vec{r} \frac{\exp(-2\xi r)}{r} = \frac{\xi^3}{\pi} \frac{4\pi}{(2\xi)^2} = \xi, \quad (30)$$

$$\langle 1s, 1s | \frac{1}{r_{12}} | 1s, 1s \rangle = \left(\frac{\xi^3}{\pi} \right) \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\exp(-2\xi r_1 - 2\xi r_2)}{r_{12}}, \quad (31)$$

$$= \frac{5}{8}\xi. \quad (32)$$

Con lo que

$$\langle E \rangle = \underbrace{-\xi^2 + 2(\xi - Z)\xi}_I + \underbrace{\frac{5}{8}\xi}_J, \quad (33)$$

$$= \xi^2 - 2\xi Z + \frac{5}{8}\xi. \quad (34)$$

Ahora recurrimos al principio variacional invocando que $\langle E \rangle$ es estacionario alrededor de la mejor aproximacion posible dada la forma propuesta. Recordemos que vamos a minimizar $\langle E \rangle = \langle \Phi | H | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle$. Algo importante es que como elegimos $\phi_{1s}(r)$ de modo tal que sea normalizada, y asi lo es Φ_{1s^2} , no importa el valor de ξ . Esto es importante ya que si no, tendríamos que haber usado multiplicadores de Lagrange (como tendremos que hacer luego).

La minima energia se obtiene haciendo

$$\frac{d}{d\xi} \langle E \rangle = 2\xi_0 - 2Z + \frac{5}{8} = 0, \quad \text{con lo que} \quad (35)$$

$$\xi_0 = Z - 5/16. \quad (36)$$

La energia del estado fundamental es entonces $\langle E \rangle_0 = (Z - 5/16)^2/2$. Para el helio es $\langle E \rangle_0 = 2.8474 \text{ au.} = 77.48 \text{ eV}$. La exacta es 79.01eV, lo cual no esta mal, 2% arriba. La funcion asi obtenida $\Phi_{1s^2}(\xi = \xi_0)$ tampoco es autofuncion, es solamente un buena aproximacion, la mejor que se puede obtener dada la simple estructura usada. Podriamos haberla mejorado haciendo por ejemplo

$$\phi_{1s}(r) \rightarrow \sum_j a_j S_j(\xi_j | r), \quad (37)$$

donde $S(\xi_j | r)$ son los orbitales de Slaters, y los parametros a_j y ξ_j son optimizados con el ppio. variacional con respecto a los valores ζ_j , resulta

$$\begin{aligned} \phi_{1s}(r) = & 1.347900 S_{1s}(1.4595|r) - 0.001613 S_{3s}(5.3244|r) \\ & - 0.100506 S_{3s}(2.6298|r) - 0.270779 S_{3s}(1.7504|r) \end{aligned} \quad (38)$$

que satisface Kato (Bunge) y la energia vale $-2.861679993=77.86\text{eV}$. Se puede describir directamente en una grilla numericamente en lugar de los orbitales de Slater. Aunque la energia no esta tan mal, la autofuncion asi obtenida no contiene correlacion. O sea no hay ningun termino que nos de un informacion del comportamiento en r_{12} . HF es incapaz de describir cualquier proceso doble (ionizacion, fotoionizacion, etc)

Este estado de spin $\chi_{0,0}$ es el singlete ($S = 0$, y $m_s = 0$), el termino espectroscopico es (depende de la nomenclatura) ${}^{2S+1}L$, o sea 1S . Se puede mejorar Hartree Fock usando lo que se llama **configuracion de interaccion**, que se obtiene sumando determinantes de Slater que tienen la misma configuracion espectroscopica, o sea en nuestro caso

$$\begin{aligned}\Phi = & C_1|1s, 1s, 0, 0\rangle_{1S} + C_2|1s, 2s, 0, 0\rangle_{1S} + \\ & C_3|2s, 2s, 0, 0\rangle_{1S} + C_4|2p, 2p, 0, 0\rangle_{1S},\end{aligned}\quad (39)$$

cuya diagonalizacion nos da todas las energias de la configuracion utilizada $\Phi_{1s,1s,{}^1S}$, $\Phi_{1s,2s,{}^1S}$, $\Phi_{2s,2s,{}^1S}$, $\Phi_{2p,2p,{}^1S}$. El primer termino $|1s, 1s, 0, 0\rangle_{1S}$ es el valor de HF. El el caso de tener tripletes (χ_{1,m_s} $S = 1$, y $m_s = -1, 0, +1$, etc) apareceran otro tipo de integrales del tipo exchange, llamadas del tipo K con lo que $\langle E \rangle = I + J \pm K$, como veremos proxiamamente.

3. Estados excitados. Tripletes

Consideremos el caso $1s2s {}^3S$ (energia exacta= $-2.175\text{a.u.}=-59.19\text{eV}$). En este caso $a = 1s$ y $b = 2s$, entonces de Φ_1

$$\Phi_{3S} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(\vec{r}_1) \uparrow_1 & \phi_{2s}(\vec{r}_1) \uparrow_1 \\ \phi_{1s}(\vec{r}_2) \uparrow_2 & \phi_{2s}(\vec{r}_2) \uparrow_2 \end{vmatrix}, \quad (40)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{2s}(\vec{r}_2) - \phi_{2s}(\vec{r}_2)\phi_{1s}(\vec{r}_1)) \underbrace{[\uparrow_1 \uparrow_2]}_{\chi_{1,1}}, \quad (41)$$

$$= \Psi_{3S} \chi_{1,1} = \text{antisimetrica} \times \text{simetrica}. \quad (42)$$

Hay que considerar otros determinantes de Slater para factorizar $\chi_{1,-1}$ y $\chi_{1,0}$, pero Ψ_{3S} resulta la misma. Asi $\chi_{1,1}$ sale directamente de Φ_2 y $\chi_{1,0}$ de una combinacion de Φ_3 y Φ_4 .

Siguiendo el mismo camino

$$\langle E \rangle = \langle \Phi_{3S} | H | \Phi_{3S} \rangle, \quad (43)$$

$$\langle E \rangle = \langle \Psi_{3S} | H | \underbrace{\Psi_{3S}}_1 \rangle \quad (44)$$

Para hacerla simple, podemos proponer estados hidrogenoides puros (no es la unica opcion)

$$\phi_{1s}(r) = \sqrt{\frac{\xi_1^3}{\pi}} \exp(-\xi_1 r), \quad \text{tal que} \quad \langle 1s | -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{\xi_1}{r} | 1s \rangle = -\frac{\xi_1^2}{2}, \quad (45)$$

$$\phi_{2s}(r) = \sqrt{\frac{(\xi_2/2)^3}{\pi}} \exp(-r \xi_2/2)(1 - r \xi_2/2), \quad \text{tal que} \quad \langle 2s | -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{\xi_2}{r} | 2s \rangle = -\frac{\xi_2^2}{8} \quad (46)$$

que satisfacen $\langle 1s | 1s \rangle = \langle 2s | 2s \rangle = 1$. Entonces

$$\langle E \rangle = I + J - K, \quad (47)$$

$$I = \frac{1}{2} (\langle 1s, 2s | - \langle 2s, 1s | (H_1 + H_2) (|1s, 2s\rangle - |2s, 1s\rangle), \quad (48)$$

$$J = \frac{1}{2} \langle 1s, 2s | \frac{1}{r_{12}} | 1s, 2s \rangle + \frac{1}{2} \langle 1s, 2s | \frac{1}{r_{12}} | 2s, 1s \rangle, \quad (49)$$

$$K = \frac{1}{2} \langle 2s, 1s | \frac{1}{r_{12}} | 1s, 2s \rangle + \frac{1}{2} \langle 1s, 2s | \frac{1}{r_{12}} | 2s, 1s \rangle. \quad (50)$$

Aqui resulta importante ver que por primera vez salen a la luz las integrales de intercambio K que son del tipo

$$K = \langle \lambda, \lambda' | \frac{1}{r_{12}} | \lambda', \lambda \rangle, \quad (51)$$

Se debe resolver las integrales, que son simples, y el ppio variacional requiere que $\langle E \rangle$ sea minimo, esto es

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \xi_1} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \xi_2} = 0, \quad (52)$$

y aqui no hay problemas ya que $1s2s \ ^3S$ es el de mas baja energia del espacio 3S , con lo que el ppio variacional aplica. BJ encuentra que $\xi_1 = 2.01$ y $\xi_2 = 1.53$. da una energia de -2.167 au.=-58.97eV, el exacto esta alrededor de -59.19eV. Bastante bien.

4. Estados excitados. Singletes

Consideremos el caso $1s2s \ ^1S$ (energia exacta=-2.146a.u.=58.40eV)

$$\Phi_{3S} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{2s}(\vec{r}_2) + \phi_{2s}(\vec{r}_2)\phi_{1s}(\vec{r}_1)) \chi_{0,0}, \quad (53)$$

$$= \Psi_{1S} \chi_{0,0} = \text{simetrica} \times \text{antisimetrica}. \quad (54)$$

Siguiendo el mismo camino

$$\langle E \rangle = \langle \Phi_{1S} | H | \Phi_{1S} \rangle = \langle \Psi_{1S} | H | \Psi_{1S} \rangle \underbrace{\chi_{0,0}^\dagger \cdot \chi_{0,0}}_1. \quad (55)$$

Como antes podemos proponer estados hidrogenoides puros ya normalizados con variables ξ_1 y ξ_1 a optimiza

$$\langle E \rangle = I + J + K, \quad (56)$$

$$I = \frac{1}{2} (\langle 1s, 2s | + \langle 2s, 1s |) (H_1 + H_2) (|1s, 2s \rangle + |2s, 1s \rangle), \quad (57)$$

$$J = \frac{1}{2} \langle 1s, 2s | \frac{1}{r_{12}} | 1s, 2s \rangle + \frac{1}{2} \langle 2s, 1s | \frac{1}{r_{12}} | 2s, 1s \rangle, \quad (58)$$

$$K = \frac{1}{2} \langle 2s, 1s | \frac{1}{r_{12}} | 1s, 2s \rangle + \frac{1}{2} \langle 1s, 2s | \frac{1}{r_{12}} | 2s, 1s \rangle, \quad (59)$$

Notar el cambio de signo de la integral de intercambio K. Pero J es la misma! Es la razon de que para estos casos el triplete esta mas bajo. . Siempre las integrales directas J incluyen solo la densidad (La K no !). Por ejemplo en nuestro caso

$$J = \iint \frac{d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{r_{12}} \left[\frac{1}{2} \phi_{1s}(\vec{r}_1) \phi_{2s}(\vec{r}_2) \phi_{1s}(\vec{r}_1) \phi_{2s}(\vec{r}_2) + \frac{1}{2} \phi_{2s}(\vec{r}_1) \phi_{1s}(\vec{r}_2) \phi_{2s}(\vec{r}_1) \phi_{1s}(\vec{r}_2) \right], \quad (60)$$

$$= \iint \frac{d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{r_{12}} \left[\frac{1}{2} \rho_{1s}(\vec{r}_1) \rho_{2s}(\vec{r}_2) + \frac{1}{2} \rho_{2s}(\vec{r}_1) \rho_{1s}(\vec{r}_2) \right], \quad (61)$$

$\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$ en el 2do termino de la RHS,

$$J = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho_{1s}(\vec{r}_1) \rho_{2s}(\vec{r}_2)}{r_{12}}. \quad (62)$$

Aca tenemos un problema. No podemos aplicar el ppio variacional directamente porque tratara de darnos el valor mas bajo de la configuracion $1S$, y trataria de llegar al $1s^2 1S$!. Lo que hay que hacer es contruir el ppio variacional imponiendole la ortogonalidad con el estado $1s^2 1S$ via un coeficiente de Lagrange. BJ encuentra un buen valor usando $\xi_1 = 2$ y en lugar de $\phi_{2s}(\vec{r}_2)$ hidrogenico, usan un orbital similar pero con 3 parametros (esencialmente la suma de 2 orbitales de Slater)

$$\varphi_{2s}(\vec{r}_2) = N [\exp(-\xi_2 r) - \xi_4 r \exp(-\xi_3 r)], \quad (63)$$

con $\xi_2 = 0.865$, $\xi_3 = 0.522$, y $\xi_4 = 0.432784$. dando una energia $-2.143 \text{ au.} = -58.31 \text{ eV}$, recordando que el exacto es -58.40 eV

D. Estados excitados simples mas altos

La serie de estados excitados sigue asi

$$1s3s \ ^1S(-56.09 \text{ eV}), \quad 1s3s \ ^3S(-56.29 \text{ eV}), \dots, 1s\infty s \ ^1,^3S(-54.42 \text{ eV}), \quad (64)$$

$$1s2p \ ^3P(-58.05 \text{ eV}), \quad 1s3p \ ^3P(-56.01 \text{ eV}), \dots, 1s\infty p \ ^3P(-54.42 \text{ eV}), \quad (65)$$

$$1s3d \ ^3P(-55.93 \text{ eV}), \dots, 1s\infty p \ ^3P(-54.42 \text{ eV}). \quad (66)$$

Entonces para energias mas grande que -54.42 eV , o sea

$$-\left. \frac{Z^2}{2} \right|_{Z=2} = -2 \text{ a.u.} = -54.42 \text{ eV}, \quad (67)$$

tenemos un electron en el $1s$ y un electron en el continuo.

E. Estados excitados dobles

Consideremos ahora los estados doblemente excitados (Martin, NIST)

$$2s^2 \ ^1S(-21.17 \text{ eV}), \dots \quad (68)$$

$$2s2p \ ^3P(-20.07 \text{ eV}), \quad 2s2p \ ^1P(-18.88 \text{ eV}), \quad (69)$$

$$2p^2 \ ^3P(-19.34 \text{ eV}), \quad 2p^2 \ ^1D(-19.13 \text{ eV}), \quad 2p^2 \ ^1P(-16.87 \text{ eV}). \quad (70)$$

La energia de estos estados estan por encima de la ionizacion simple con lo cual pueden dar lugar a un proceso de autoionizacion: un electron cae en el $1s$ con energia $\varepsilon(He^+(1s)) = 2^2/2 = 2 \text{ au} = -54.42 \text{ eV}$, y el otro se escapa al continuo con energia positiva $\varepsilon(He^+(k))$. Por

ejemplo

$$2s^2 \ ^1S : \quad -21.17 \text{ eV} = \underbrace{-54.42\text{eV}}_{\varepsilon(\text{He}^+(1s))} + \underbrace{33.25\text{eV}}_{\varepsilon(\text{He}^+(k))}, \quad (71)$$

$$2p^2 \ ^3P : \quad -19.34 \text{ eV} = \underbrace{-54.42\text{eV}}_{\varepsilon(\text{He}^+(1s))} + \underbrace{35.08\text{eV}}_{\varepsilon(\text{He}^+(k))}, \quad (72)$$

$$2p^2 \ ^1D : \quad -19.13 \text{ eV} = \underbrace{-54.42\text{eV}}_{\varepsilon(\text{He}^+(1s))} + \underbrace{35.29\text{eV}}_{\varepsilon(\text{He}^+(k))}, \quad (73)$$

$$2p^2 \ ^1S : \quad -16.87 \text{ eV} = \underbrace{-54.42\text{eV}}_{\varepsilon(\text{He}^+(1s))} + \underbrace{37.55\text{eV}}_{\varepsilon(\text{He}^+(k))}, \quad (74)$$

$$1s2p \ ^1S : \quad -18.88 \text{ eV} = \underbrace{-54.42\text{eV}}_{\varepsilon(\text{He}^+(1s))} + \underbrace{35.54\text{eV}}_{\varepsilon(\text{He}^+(k))}. \quad (75)$$

II. EMISION AUGER

Estos estados doblemente excitados estan "embebidos" en el continuo. Una idea simple que nos permite graficar la situacion es considerar un estado mezcla que oscila entre estos 2 (ver debajo (95)). En nuestro caso ya que hay un continuo, el electron se aleja y se le hace dificil la retroalimentacion de modo tal que el estado se ioniza y los estados finales son $\psi_{1s}(\vec{r}_1)$ autofuncion de H_1 ($\text{He}^+(1s)$) y otro en el continuo $\psi_{k_f}^-(\vec{r}_2)$ de H_2 (con intercambio $1 \longleftrightarrow 2$), por lo que la perturbacion es $1/r_{12}$. Reordenemos el hamiltoniano de esta manera

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{Z}{r_1}}_{H_1} - \underbrace{\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_2}^2 - \frac{Z}{r_2}}_{H_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (76)$$

El proceso es entonces por ejemplo

$$\underbrace{\text{He}(2s^2 \ ^1S)}_{\text{energia } \varepsilon_i} \iff \underbrace{\text{He}^+(1s)}_{\text{energia } \varepsilon_{1s}} + \underbrace{e^-(\vec{k}_f)}_{\text{energia } k^2/2}, \quad (77)$$

Para tratar este problema hay un formalismo riguroso con los llamados operadores P y Q de Feschbach que no seguiremos (pero son importantes para entender bien las forma de los picos, relacionados a los llamados perfiles de Fano). Hagamoslo en dos etapas. Primero recurrimos a la regla de oro de Fermi que nos da la probabilidad de transicion por unidad de tiempo por unidad de estados finales $d\vec{k}$ entre el estado Ψ_i y el estado Ψ_f ,

$$\frac{d}{d\vec{k}} \left(\frac{dW_{i \rightarrow f}}{dt} \right) = \frac{d w_{i \rightarrow f}}{d\vec{k}} = 2\pi\delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i) \left| \langle \Psi_f | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_i \rangle \right|^2, \quad (78)$$

$$\Psi_i = \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \text{ ejemplo: } \Psi_i = \Psi_{2s^21S}, \Psi_{2p^23P}, \Psi_{2p^21D}, \dots \text{ etc} \quad (79)$$

$$= \text{autoestado de } H \text{ doblemente excitado con energia } \varepsilon_i \quad (80)$$

$$\Psi_f = \frac{1 \pm \mathcal{P}_{12}}{\sqrt{2}} \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{k_f}^-(\vec{r}_2). \quad (81)$$

$$= \text{autoestado de } He^+(1s) + He^{++}(\vec{k}_f), \text{ con energia } \varepsilon_f = \frac{k^2}{2} + \varepsilon_{1s} \quad (82)$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \text{perturbacion final, lo que no tiene en cuenta } \Psi_f \quad (83)$$

El spin debe conservarse. La **densidad de estados finales** $d\vec{k}$ es simplemente el espacio de momentos del electron emitido $d\vec{k}$: nos indica que el electron en ppio puede salir en todas las direcciones y momentos posibles. Pero la funcion δ nos restringe la energia, ya que

$$\int d\vec{k} \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i) = \int d\vec{k} \delta\left(\frac{k^2}{2} + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i\right) = \int d\vec{k} \delta\left[\frac{1}{2}(k^2 - k_f^2)\right], \quad (84)$$

$$= \int d\Omega_f \int dk k^2 \delta\left[\frac{1}{2}(k^2 - k_f^2)\right] = \int d\Omega_f k_f^2 \frac{1}{k_f} = k_f \int d\Omega_f, \quad (85)$$

$$k_f = \sqrt{2(\varepsilon_i - \varepsilon_{1s})}, \quad \vec{k}_f = \{k_f, \Omega_f\}. \quad (86)$$

Reemplazando

$$\frac{d}{d\Omega_f} \left(\frac{dW_{i \rightarrow f}}{dt} \right) = 2\pi k_f \left| \langle \Psi_f | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (87)$$

Veamos como se calculan los terminos $\langle \Psi_f | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_i \rangle$. La funcion de onda inicial sera en el caso mas general del tipo (ver (8))

$$\Psi_i^{LM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{l_1, l_2} \sum_{m_1, m_2} \Psi_{l_1, l_2, m_1, m_2}^{LM}(r_1, r_2) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{r}_2), \quad (88)$$

el final

$$\Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{1s, \vec{k}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1 \pm \mathcal{P}_{12}}{\sqrt{2}} \psi_{1s}(r_1) \underbrace{\sum_{lm} R_{kl}^-(r_2) Y_l^{m*}(\hat{r}_2) Y_l^m(\hat{k}_f)}_{\psi_{k_f}^-(\vec{r}_2)}, \quad (89)$$

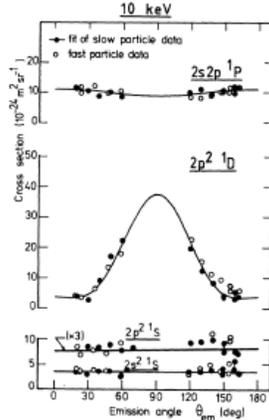


FIG. 6. Angular distributions of the electrons emitted by the $2s^2 1S$, $2p^2 1D$, $2s2p 1P$, and $2p^2 1S$ autoionizing states at 10 keV. Only the fit of the slow-particle data (●) with relation (7) is given by a continuous line; the fast-particle data are represented by open circles (○) and show that equal SDCS are obtained for the two particles in the emitter frame.

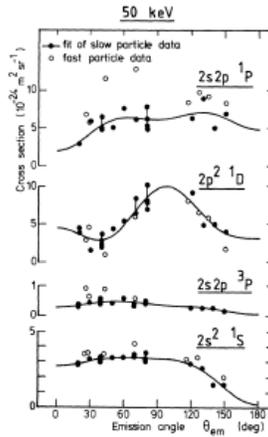


FIG. 8. Same as Fig. 7 at 50 keV. The discrepancies between the fast- and slow-particle SDCS for the $1P$ line must be noted.

donde $R_{kl}^-(r)$ es la funcion radial del continuo. La perturbacion tambien puede ponerse en termino de los armonico esfericos

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{l_1}^{m_1} * (\hat{r}_1) Y_{l_2}^{m_2} (\hat{r}_2), \quad (90)$$

En definitiva el elemento de matriz resulta de la integracion sobre \vec{r}_1 y \vec{r}_2 : las partes angulares resultan analiticas usando Clebsch Gordan, y solo quedan la integrales sobre r_1 y r_2 . Sobrevive a la integracion $Y_l^m(\hat{k}_f)$. Llegamos finalmente a

$$\langle \Psi_f | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_i \rangle = \sum_{lm} \gamma_{lm} Y_l^m(\hat{k}_f), \quad (91)$$

$$\frac{d}{d\Omega_f} \left(\frac{dW_{i \rightarrow f}}{dt} \right) = 2\pi k_f \left| \sum_{lm} \gamma_{lm} Y_l^m(\hat{k}_f) \right|^2 = 2\pi k_f \sum_{lm} \gamma_{lm}^* Y_l^{m*}(\hat{k}_f) \sum_{l'm'} \gamma_{l'm'} Y_{l'}^{m'}(\hat{k}_f) \quad (92)$$

usando Clebsch Gordan resulta

$$= \sum_{lm} \Gamma_{lm} Y_l^m(\hat{k}), \quad (93)$$

con lo cual el electron tiene no solo tiene una energia caracteristica (la que conserva la energia (*on shell*)), sino tambien una definitiva distribucion angular (ver Figura)

Para los casos de simetria esferica, la distribucion sera isotropica. Integrando

$$\frac{dW_{i \rightarrow f}}{dt} = \int d\Omega_f \sum_{lm} \Gamma_{lm} Y_{l'}^{m'}(\hat{k}) = \sqrt{4\pi} \Gamma_{00} = \Gamma = w_{i \rightarrow f} \quad (94)$$

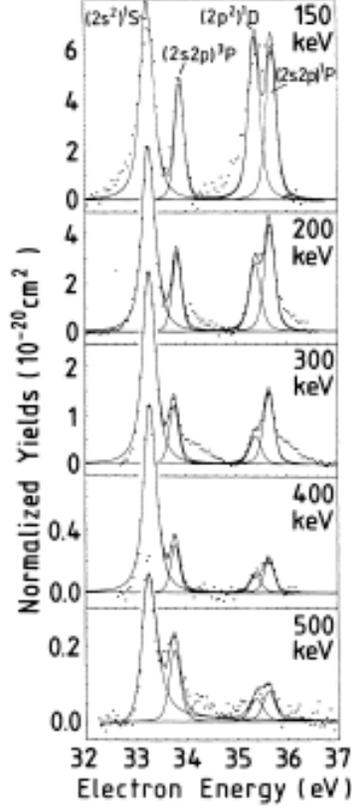


FIG. 1. Electron spectra (projectile rest frame) produced in ${}^3\text{He}^{2+} + \text{He}$ collisions at different projectile energies.

Esto da lugar a toda una espectroscopia angular (figura) y energetica (figura) que permite hacer diagnosticos y ver la dinamica de los procesos.

A. Vidas medias y ancho de lineas

De la figura surge que las lineas tienen un ancho y que no dependen del detector experimental. El ancho es debido a la vida media del estado. Vamos a trabajar en una forma **no rigurosa**.

La regla de oro de Fermi que usamos surge de la resolucion del la *time dependent Schroedinger equation* (TDSE)

$$\Psi = c_i(t)\Psi_i \exp[-i\varepsilon_i t] + \int d\vec{k} c_{\vec{k}}(t)\Psi_{1s, \vec{k}} \exp\left[-i\left(\frac{k^2}{2} + \varepsilon_{1s}\right)t\right] \quad (95)$$

Se resuelve usando una condicion: en que la amplitud del estado inicial $c_j(t) = \delta_{ji}$. O sea el estado inicial siempre valia $c_i(t) = 1$ y los otros estados tenian amplitudes tan pequenas de modo tal que no alteraban la norma y nos llevaba a la $\delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i)$. Pero eso no es cierto porque

el estado inicial se despuebla (*depletion*). Una forma de explicar el balance de probabilidades es usar la *master equation*. [o sea despreciamos los elementos de interferencias cuantica, **eso esta mal!**. La master equation fue introducida por Pauli y **no** deviene de la mecanica cuantica!, sino de la teoria de la probabilidad como si fuera un proceso estocastico]. La master equation nos dice

$$\frac{d}{dt}P_i(t) = \sum_j \frac{d W_{j \rightarrow i}^+}{dt} P_j(t) - \sum_f \frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} P_i(t) \quad (96)$$

Donde aqui hemos puesto la flecha para recordar el sentido de la transicion. La interpretacion es muy simple y logica, y tiene un gran rango de aplicacion. La probabilidad que crezca la poblacion i , $P_i(t) = |c_i(t)|^2$ es directamente proporcional a la probabilidad por unidad de tiempo que la pueblen otros estados f por la poblacion de dichos estados f . A esto hay que restarle la probabilidad que decrezca la poblacion i ya que puebla otros estados f . Es la misma ecuacion de depredador-depredado. La solucion es una suma de exponenciales que dan lugar a las asi llamadas cascadas. En particular si despreciamos la repoblacion $P_f(t) = 0$, y solo consideramos la despoblacion del estado i , queda en nuestra notacion

$$\frac{d}{dt}P_i(t) = - \underbrace{\sum_f \left(\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} \right)}_{\Gamma = cte} P_i(t) = -\Gamma P_i(t) \quad (97)$$

que puede resolverse analiticamente dando lugar a la solucion $P_i(t) = \exp(-\Gamma t)$. Como $P_i(t) = |c_i(t)|^2$, resulta que

$$c_i(t) = \exp(-t\Gamma/2). \quad (98)$$

La regla de oro de Fermi la calculabamos con $c_i(t) = 1$ y nos llevaba a la delta $\delta(k^2/2 + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i)$ que venia "escencialmente" de la integracion temporal de los estados finales e iniciales de la eq.(77)

$$\delta(k^2/2 + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i) = \text{Lim}_{\eta \rightarrow 0} \left[\int_0^\infty \frac{dt}{2\pi} \exp[-\eta t] \exp[-i \overbrace{(k^2/2 + \varepsilon_{1s})}^{\varepsilon_f} t]^* \exp[-i\varepsilon_i t] + c.c. \right] \quad (99)$$

$$= \text{Lim}_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{\eta + i(k^2/2 + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i)} + c.c. \right]. \quad (100)$$

$$= \text{Lim}_{\eta \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{\pi} \eta}{\left(\frac{k^2}{2} + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i\right)^2 + \eta^2} \quad (101)$$

Que es la definicion de la delta. Pero considerando la despoblacion del estado Ψ_i , tenemos ahora $c_i(t) = \exp(-t\Gamma/2)$, con lo cual $\Gamma/2$ es valor finito y reemplaza al otrora infinitesimal η , dandonos un pico con ancho, o sea

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}}{d k dt} = \frac{d w_{i \rightarrow f}}{d k} = 2\pi \frac{\frac{1}{\pi} \left(\frac{\Gamma}{2}\right)}{\underbrace{\left(\frac{k^2}{2} + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}_{\xrightarrow{\Gamma \rightarrow 0} \delta(k^2/2 + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i)}} \left| \langle \Psi_f | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (102)$$

Ahora reconocemos el tipico aspecto Lorentziano,

$$L(k) = \frac{1}{\left(\frac{k^2}{2} + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} = \begin{cases} k_m = \sqrt{2(\varepsilon_{1s} - \varepsilon_i)}, & L(k) = \frac{4}{\Gamma^2}, & \text{Maxim.} \\ k_{1/2} = k_m \pm \Gamma/2, & L(k_{1/2}) = \frac{1}{2} \frac{4}{\Gamma^2}, & \text{HWHM} \\ k \rightarrow \pm\infty, & L(\omega) \rightarrow \frac{1}{k^4}, & \text{limit} \end{cases} \quad (103)$$

La notacion que se suele utilizar para determinar el ancho de los picos es

$$\begin{cases} \text{HWHM} = \underline{\text{H}}\underline{\text{a}}\underline{\text{l}}\underline{\text{f}} \underline{\text{W}}\underline{\text{i}}\underline{\text{d}}\underline{\text{t}}\underline{\text{h}} \underline{\text{H}}\underline{\text{a}}\underline{\text{l}}\underline{\text{f}} \underline{\text{M}}\underline{\text{a}}\underline{\text{x}}\underline{\text{i}}\underline{\text{m}}\underline{\text{u}}\underline{\text{m}} = \Gamma/2 \\ \text{FWHM} = \underline{\text{F}}\underline{\text{u}}\underline{\text{l}}\underline{\text{l}} \underline{\text{W}}\underline{\text{i}}\underline{\text{d}}\underline{\text{t}}\underline{\text{h}} \underline{\text{H}}\underline{\text{a}}\underline{\text{l}}\underline{\text{f}} \underline{\text{M}}\underline{\text{a}}\underline{\text{x}}\underline{\text{i}}\underline{\text{m}}\underline{\text{u}}\underline{\text{m}} = \Gamma \end{cases} \quad (104)$$

Vamos a repetir casi exactamente lo mismo cuando veamos decaimiento radiativo.

Para los tres casos que vimos $2s^2 \ ^1S$, $2s2p \ ^1P$, $2p^2 \ ^1D$. Los anchos vidas medias son $\Gamma = 0.005$, 0.00153 y 0.00262 . Las vidas medias son $\tau = 1/\Gamma$, 200, 653 y 380 au. Los anchos en eV son 0.13, 0.04 y 0.07 eV, respectivamente. En las experiencias son mas anchos debido a otros procesos adicionales que no vale la pena discutir aca.

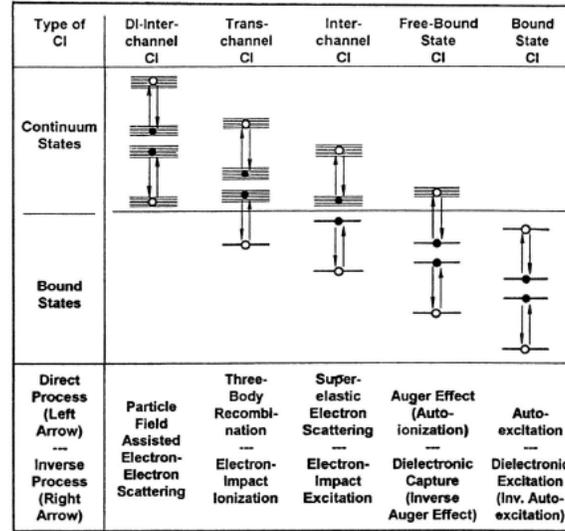
B. Otros procesos dielectronicos

El proceso inverso al Auger (o autoionizacion) es la combinacion dielectronica, por ejemplo



Hay otros procesos equivalentes que se resume en el siguiente diagrama

Nosotros nos hemos concentrado en el Helio que es el mas facil de ver, pero la gran mayoria de atomos y moleculas presentan decaimientos Auger cuando se producen vacancias en las capas internas. las posibilidades son practicamente infinitas. Inclusive hay transiciones que



CI = Configuration Interaction, DI = Double Ionization

Fig. 6.3. Diagram relating various dielectronic (two electron) processes to various configuration interaction (CI) effects (listed at the top) and to various scattering mechanisms (listed at the bottom). The CI effects are the same as illustrated in figure 6.2. Direct and time reversed processes are indicated by left and right arrows, respectively. These arrows indicate transitions between single-electron configurations.

involucra 3 o mas estados. Por ejemplo un electron decae y dos se ionizan. El siguiente caso al He es el Li altamente excitado y el espectro electronico luce como la figura

Al estudio de las lineas se llama espectroscopia Auger que nos da un diagnostico del proceso bajo estudio. La espectroscopia Auger es util es muchas ramas de la fisica atomica. Permite hacer, por ejemplo, un diagnosticos de los estados electronicos cuando iones multicargados penetran solido , analisis de superficies, diagnostico de plasmas astrofisicos y de laboratorio, etc, en forma directa o indirecta.

III. APPENDICE. DOS INTEGRALES DE INTERES

LLamando $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = r_{12}$, las integrales mas elementales son

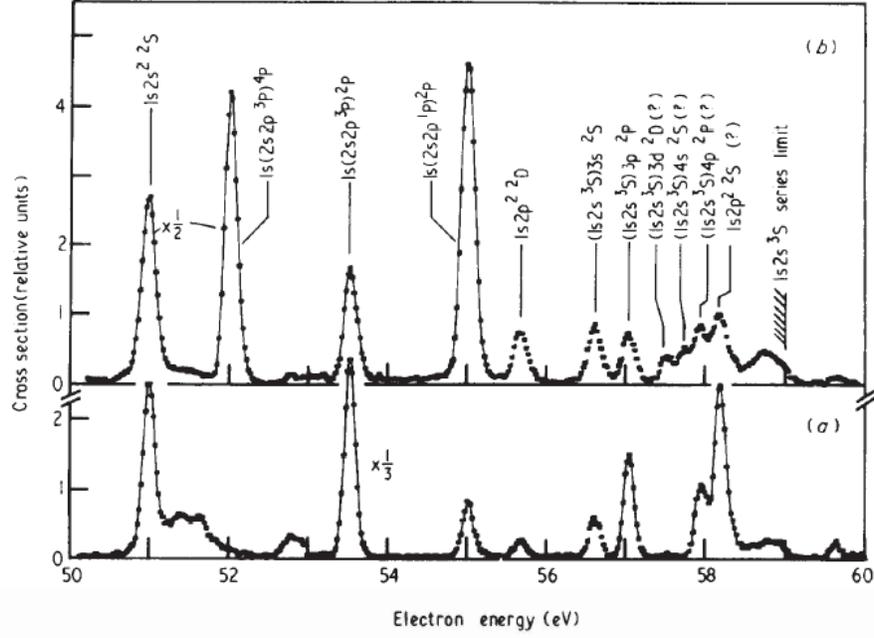


Fig. 17. Lithium-K-Auger spectra produced by 100-keV H^+ (a) and 200-keV He^+ (b). From Ziem et al. [176].

$$\int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{e^{-ar_1} e^{-br_2}}{r_{12}} = 32\pi^2 \frac{a^2 + 3ab + b^2}{a^2 b^2 (a+b)^3} \quad (106)$$

en general

$$\int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-ar_1} e^{-br_2} e^{-cr_{12}} r_1^{n_1-1} r_2^{n_2-1} r_{12}^{k-1} = 4\pi^2 k! \left(-\frac{\partial}{\partial a}\right)^{n_1} \left(-\frac{\partial}{\partial b}\right)^{n_2} \times \left[\frac{(a+c)^{-k-1} - (b+c)^{-k-1}}{b^2 - a^2} \right] \quad (107)$$