

Estructura de la materia 3

TEMA 3. ATOMOS CON DOS ELECTRONES.

EL HELIO

J. Miraglia

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

(Dated: March 25, 2015)

Abstract

EL ATOMO DE HELIO. Método de LeSech-Frolov. Método 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. Sacar la master equation y hacer directamente un TDSE?.

PACS numbers:

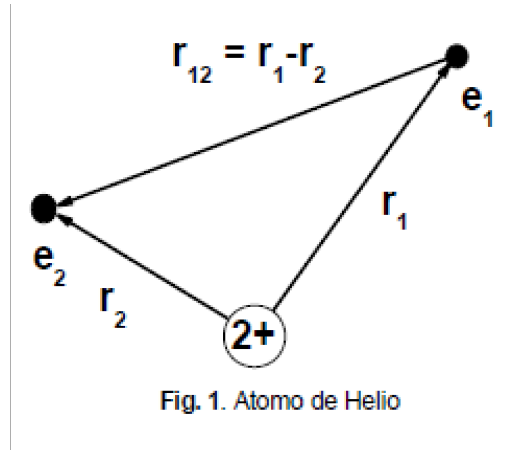


FIG. 1:

I. EL ATOMO DE HELIO

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

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

donde, como es usual,

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

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

$$\begin{aligned} \Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \Phi_{1s^2}(\vec{r}_2, \vec{r}_1), && \text{por } \mathbf{exchange}. \text{ Singlete} \\ \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 |\Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 &= 1, && \mathbf{normalizacion} \end{aligned} \quad (3)$$

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

Kato nuclear

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

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

Antes de comenzar con Hartree Fock es conveniente introducir dos tipos de soluciones que se usan actualmente para describir la correlación electrónica con gran precisión para el caso de átomos con pocos electrones. En esta temática, generalmente la Física no tiene interés en determinar las energías con gran precisión, de eso se ocupa la Química Cuántica. La Física se interesa actualmente en tener funciones de onda que tengan en cuenta la correlación electrónica lo mas correctamente posible para describir los fenómenos dinámicos múltiples, tales como doble ionización, captura, doble fotoionización, etc. Son dos los métodos que vamos a resumir: la expansión en armónicos esféricos (*close coupling*) y la solución del tipo LeSech-Frolov.

A. Método de Close Coupling

Si para un electrón se proponía

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

para dos electrones se generaliza a

$$\Phi^{LM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{l_1, l_2} \sum_{m_1, m_2} \frac{u_{l_1, l_2, m_1, m_2}^{LM}(r_1, r_2)}{r_1 r_2} Y_{l_1}^{m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{r}_2), \quad (8)$$

donde L y M son los momentos orbitales y azimutales totales del sistema. Los Y_l^m son los armónicos esféricos. Para el caso particular de Φ_{1s^2} ($L = M = 0$, $l_1 = l_2 = l$) se reduce a

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

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

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

donde hemos usado el teorema de adición. Los valores de $u_{l_1, l_2}^{LM}(r_1, r_2)$ se determinan en forma numérica, generalmente en una grilla. La precisión depende de la base. Su cálculo es muy comprometido, pero una vez obtenidos los elementos $u_{l,l}(r_1, r_2)$, se guardan y con ellos se puede calcular cualquier elemento de matriz. En ppio. la forma (8) debería ser exacta en la medida que la suma sea infinita. Nunca lo es.

B. Metodo de LeSech-Frolov

Este método consiste en considerar la siguiente función 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 imponiéndoseles las condiciones de exchange y Kato, y el principio de mínima energía,

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

Los autovalores y autoenergías corresponden a los estados de la paridad usada. Las integrales no son complicadas (ver apéndice). El estado fundamental es el Φ_{1s^2} , los otros son $\Phi_{1s,2s}$, $\Phi_{1s,3s}$, etc. Lo mismo con otros momentos angulares. Con este método se encuentra la energía con una precisión altísima. En la práctica vamos a trabajar con la expresión más sencilla de (12) conocida como de LeSech.

C. HARTREE FOCK

1. Determinantes de Slater

Repasemos el caso del helio, como se vió en cuántica. No consideremos correcciones relativistas. Tomemos este camino como una gimnasia que nos permitirá generalizarlo luego

a muchos electrones con Hartree Fock. Dado los 2 electrones en dos orbitales a y b, es posible construir 4 determinantes de Slater

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1) \uparrow_1 & \phi_b(\vec{r}_1) \uparrow_1 \\ \phi_a(\vec{r}_2) \uparrow_2 & \phi_b(\vec{r}_2) \uparrow_2 \end{vmatrix} & \Phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1) \downarrow_1 & \phi_b(\vec{r}_1) \downarrow_1 \\ \phi_a(\vec{r}_2) \downarrow_2 & \phi_b(\vec{r}_2) \downarrow_2 \end{vmatrix} \\ \Phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1) \uparrow_1 & \phi_b(\vec{r}_1) \downarrow_1 \\ \phi_a(\vec{r}_2) \uparrow_2 & \phi_b(\vec{r}_2) \downarrow_2 \end{vmatrix} & \Phi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1) \downarrow_1 & \phi_b(\vec{r}_1) \uparrow_1 \\ \phi_a(\vec{r}_2) \downarrow_2 & \phi_b(\vec{r}_2) \uparrow_2 \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (14)$$

cualquier estado sera una combinación 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). 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

$$\Phi_{1s^2} = \Phi_3 = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2) \underbrace{\left[\frac{\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2}{\sqrt{2}} \right]}_{\chi_{0,0}} \quad (15)$$

$$\Phi_{1s^2} = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)\chi_{0,0} = \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | 1s, 1s \rangle \chi_{0,0} \quad (16)$$

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

$$\langle E \rangle = \langle \Phi_{1s^2} | H | \Phi_{1s^2} \rangle, \quad H = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad (17)$$

$$H_{1/2} = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_{1/2}}^2 - \frac{Z}{r_{1/2}} \quad (18)$$

$$\langle E \rangle = \langle \Phi_{1s^2} | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | \Phi_{1s^2} \rangle \quad (19)$$

$$= \langle 1s, 1s | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | 1s, 1s \rangle \underbrace{\chi_{0,0}^\dagger \cdot \chi_{0,0}}_1 \quad (20)$$

Ahora proponemos

$$\phi_{1s}(r) = \phi_{1s}(\xi|r) = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} \exp(-\xi r), \quad \text{que satisface unitariedad !} \quad (21)$$

$$\langle \phi_{1s} | \phi_{1s} \rangle = 1. \quad \text{entonces} \quad \langle \Phi_{1s^2} | \Phi_{1s^2} \rangle = 1. \quad (22)$$

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

$$\langle E \rangle = I + J, \quad (23)$$

$$I = \langle 1s, 1s | -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} | 1s, 1s \rangle, \quad (24)$$

$$= \langle 1s, 1s | \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{\xi}{r_1}}_{H_1(\xi)} \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_2}^2 - \frac{\xi}{r_2}}_{H_2(\xi)} + \frac{\xi - Z}{r_1} + \frac{\xi - Z}{r_2} | 1s, 1s \rangle, \quad (25)$$

$$= -2\frac{\xi^2}{2} + 2(\xi - Z)\langle 1s, 1s | \frac{1}{r_1} | 1s, 1s \rangle, \quad (26)$$

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

$$J = \langle 1s, 1s | \frac{1}{r_{12}} | 1s, 1s \rangle. \quad (28)$$

Según el Apéndice tenemos

$$\langle 1s | \frac{1}{r_1} | 1s \rangle = \frac{\xi^3}{\pi} \int d\vec{r} \frac{\exp(-2\xi r)}{r} = \frac{\xi^3}{\pi} \frac{4\pi}{(2\xi)^2} = \xi, \quad (29)$$

$$\langle 1s, 1s | \frac{1}{r_{12}} | 1s, 1s \rangle = \left(\frac{\xi^3}{\pi}\right) \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\exp(-2\xi r_1 - 2\xi r_2)}{r_{12}}, \quad (30)$$

$$= \frac{5}{8}\xi. \quad (31)$$

Con lo que

$$\langle E \rangle = \underbrace{-\xi^2 + 2(\xi - Z)\xi}_I + \underbrace{\frac{5}{8}\xi}_J, \quad (32)$$

$$= \xi^2 - 2\xi Z + \frac{5}{8}\xi. \quad (33)$$

Ahora recurrimos al principio variacional invocando que $\langle E \rangle$ es estacionario alrededor de la mejor aproximación posible dada la forma propuesta: vamos a a minimizar $\langle E \rangle = \langle \Phi | H | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle$. Algo importante es que elegimos $\phi_{1s}(r)$ de modo tal que sea normalizada, y así 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 hacerlo luego). La mínima energía se obtiene haciendo

$$\frac{d}{d\xi} \langle E \rangle = 2\xi_0 - 2Z + \frac{5}{8} = 0, \quad \text{con lo que} \quad (34)$$

$$\xi_0 = Z - 5/16. \quad (35)$$

La energía del estado fundamental es entonces $\langle E \rangle_0 = (Z - 5/16)^2/2$. Para el helio ($Z = 2$) es $\langle E \rangle_0 = 2.8474 \text{ au.} = 77.48 \text{ eV}$. La exacta es 79.01 eV , lo cual no esta mal, 2% arriba. La

función así obtenida $\Phi_{1s^2}(\xi = \xi_0)$ no es **La** autofunción, es solamente una buena aproximación, la mejor que se puede obtener dada la simple estructura usada. Podríamos haberla mejorado haciendo por ejemplo

$$\phi_{1s}(r) \rightarrow \sum_j a_j S_j(\xi_j|r), \quad (36)$$

donde $S_n(\xi_j|r)$ son los orbitales de Slater (ver Tema 1) y los parámetros a_j y ξ_j son optimizados con el ppio. variacional con respecto a los valores ζ_j . Con 4 orbitales encontramos (Bunge)

$$\begin{aligned} \phi_{1s}(r) = & 1.347900 S_1(1.4595|r) - 0.001613 S_3(5.3244|r) \\ & - 0.100506 S_2(2.6298|r) - 0.270779 S_s(1.7504|r) \end{aligned} \quad (37)$$

que satisface Kato y la energía vale $-2.8616799 = -77.86\text{eV}$. Se puede describir directamente en una grilla numérica en lugar de los orbitales de Slater. Aunque la energía no está tan mal, la autofunción así obtenida no contiene correlación porque no hay ningún término que nos dé una información sobre el comportamiento en r_{12} . HF es incapaz de describir cualquier proceso doble (ionización, fotoionización, etc).

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

$$\begin{aligned} \Phi = & C_1|1s, 1s, 0, 0\rangle_{1S} + C_2|1s, 2s, 0, 0\rangle_{1S} + \\ & C_3|2s, 2s, 0, 0\rangle_{1S} + C_4|2p, 2p, 0, 0\rangle_{1S}, \end{aligned} \quad (38)$$

cuya diagonalización nos da todas las energías de la configuración utilizada $\Phi_{1s,1s,^1S}$, $\Phi_{1s,2s,^1S}$, $\Phi_{2s,2s,^1S}$, $\Phi_{2p,2p,^1S}$. El primer término $|1s, 1s, 0, 0\rangle_{1S}$ es esencialmente nuestro HF., los otros son generalizaciones

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | nl, nl, 0, 0 \rangle_{1S} = R_{nl}(r_1)R_{nl}(r_2) \sum_{m_1, m_2} \langle 00 | l, m_1, l, m_2 \rangle \underbrace{\left[\frac{\uparrow_1 \downarrow_2 - \downarrow_1 \uparrow_2}{\sqrt{2}} \right]}_{\chi_{0,0}} \quad (39)$$

que puede verse como una extensión de (15). O bien como una aproximación de (8)

En el caso de tener tripletes (χ_{1, m_s} $S = 1$, y $m_s = -1, 0, +1$, etc) aparecerán otro tipo de integrales del tipo exchange, llamadas del tipo K con lo que $\langle E \rangle = I + J \pm K$, como veremos próximamente.

3. Estados excitados. Tripletes

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

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

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

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

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

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

$$\langle E \rangle = \langle \Psi_{3S} | H | \Psi_{3S} \rangle \underbrace{\chi_{1,m}^\dagger \cdot \chi_{1,m}}_1. \quad (44)$$

Para hacerla simple, podemos proponer estados hidrogenoides puros (no es la única opción)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(No está de mas notar que en las integrales J los estados estan en el mismo orden: $\langle 1s, 2s | \dots | 1s, 2s \rangle$ y $\langle 2s, 1s | \dots | 2s, 1s \rangle$, con lo cual nos lleva a un producto de densidades, mientras que en la integrales K están en distinto orden: $\langle 2s, 1s | \dots | 1s, 2s \rangle$ y $\langle 1s, 2s | \dots | 2s, 1s \rangle$, y por lo tanto no reproduce las densidades.)

Se debe resolver las integrales, que son simples, y el ppio variacional requiere que $\langle E \rangle$ sea mínimo, 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 energía del espacio 3S , con lo que el ppio variacional aplica. BJ encuentra que $\xi_1 = 2.01$ y $\xi_2 = 1.53$ que da una energía de $-2.167 \text{ au.} = -58.97 \text{ eV}$. El exacto está alrededor de -59.19 eV . Bastante bien!

4. Estados excitados. Singletes

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

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

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

Siguiendo el mismo camino

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

Como antes podemos proponer estados hidrogenoides puros ya normalizados con variables ξ_1 y ξ_2 a optimizar

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

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

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

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

Notar el cambio de signo de la integral de intercambio K. Pero J es la misma! Esta an la razon lo cual el triplete tiene mas baja energía que el singlete (esto no es una ley!). Siempre las integrales directas J incluyen solo la densidad (La K no !).

Aca tenemos un problema. No podemos aplicar el ppio variacional directamente porque tratará de darnos el valor mas bajo de la configuración $1S$, y por lo tanto trataría de llegar lo mejor posible 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 $\phi_{2s}(\vec{r}_2)$ hidrogénico, usan un orbital similar pero con 3 parametros (esencialmente la suma de 2 orbitales de Slater)

$$\varphi_{2s}(\vec{r}_2) = N [\exp(-\xi_2 r) - \xi_4 r \exp(-\xi_3 r)], \quad (60)$$

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

D. Estados excitados simples mas altos

La serie de estados excitados sigue asi

$$1s3s \ ^1S(-56.09 \text{ eV}), \quad 1s3s \ ^3S(-56.29 \text{ eV}), \dots 1s\infty s \ ^1,^3S(-54.42 \text{ eV}), \quad (61)$$

$$1s2p \ ^3P(-58.05 \text{ eV}), \quad 1s3p \ ^3P(-56.01 \text{ eV}), \dots 1s\infty p \ ^3P(-54.42 \text{ eV}), \quad (62)$$

$$1s3d \ ^3P(-55.93 \text{ eV}), \dots 1s\infty d \ ^3P(-54.42 \text{ eV}). \quad (63)$$

Entonces para energías del orden de -54.42 eV , o sea

$$-\frac{Z^2}{2} \Big|_{Z=2} = -2 \text{ a.u.} = -54.42 \text{ eV}, \quad (64)$$

tenemos un electrón en el $1s$ y un electrón en un estado de rydberg limite, o sea en el borde con el continuo.

E. Estados excitados dobles

Consideremos ahora los estados doblemente excitados (Martin, NIST)

$$2s^2 \ ^1S(-21.17 \text{ eV}), \dots \quad (65)$$

$$2s2p \ ^3P(-20.07 \text{ eV}), \quad 2s2p \ ^1P(-18.88 \text{ eV}), \quad (66)$$

$$2p^2 \ ^3P(-19.34 \text{ eV}), \quad 2p^2 \ ^1D(-19.13 \text{ eV}), \quad 2p^2 \ ^1S(-16.87 \text{ eV}). \quad (67)$$

La energía de estos estados están por encima de la ionización simple con lo cual pueden dar lugar a un proceso de autoionización: un electrón cae en el $1s$ con energía $\varepsilon(H e^+(1s)) =$

$2^2/2 = 2a_u = -54.42\text{eV}$, y el otro se escapa al continuo con energía positiva $\varepsilon(He^+(k))$. Por ejemplo

$$2s^2 \ ^1S : \quad -21.17 \text{ eV} = \underbrace{-54.42\text{eV}}_{\varepsilon(He^+(1s))} + \underbrace{33.25\text{eV}}_{\varepsilon(He^+(k))}, \quad (68)$$

$$2p^2 \ ^3P : \quad -19.34 \text{ eV} = \underbrace{-54.42\text{eV}}_{\varepsilon(He^+(1s))} + \underbrace{35.08\text{eV}}_{\varepsilon(He^+(k))}, \quad (69)$$

$$2p^2 \ ^1D : \quad -19.13 \text{ eV} = \underbrace{-54.42\text{eV}}_{\varepsilon(He^+(1s))} + \underbrace{35.29\text{eV}}_{\varepsilon(He^+(k))}, \quad (70)$$

$$2p^2 \ ^1S : \quad -16.87 \text{ eV} = \underbrace{-54.42\text{eV}}_{\varepsilon(He^+(1s))} + \underbrace{37.55\text{eV}}_{\varepsilon(He^+(k))}, \quad (71)$$

$$2s2p \ ^1P : \quad -18.88 \text{ eV} = \underbrace{-54.42\text{eV}}_{\varepsilon(He^+(1s))} + \underbrace{35.54\text{eV}}_{\varepsilon(He^+(k))}. \quad (72)$$

y así tenemos una emisión Auger, que veremos a continuación.

II. EMISION AUGER

Estos estados doblemente excitados están "embebidos" en el continuo. Una idea muy simple que nos permite visualizar esta situación es considerar un estado mezcla que oscila entre estos 2 estados(ver debajo (92)). En este caso ya que hay un continuo, el electrón se aleja y se le hace difícil la retroalimentación de modo tal que el estado finalmente termina ionizándose. Los estados finales son $\psi_{1s}(\vec{r}_1)$ autofunción de H_1 ($He^+(1s)$) y otro en el continuo $\psi_{k_f}^-(\vec{r}_2)$ de H_2 (con intercambio $1 \longleftrightarrow 2$), por lo que la perturbación es $1/r_{12}$. Reordenemos el hamiltoniano de esta manera

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 - \frac{Z}{r_1}}_{H_1} - \underbrace{\frac{1}{2}\nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_2}}_{H_2} + \frac{1}{r_{12}}, \quad (73)$$

y el proceso se lee,

$$\underbrace{He(2s^2 \ ^1S)}_{H \text{ con energía } \varepsilon_i} \iff \underbrace{He^+(1s)}_{H_1 \text{ con energía } \varepsilon_{1s}} + \underbrace{e^-(\vec{k}_f)}_{H_2 \text{ con energía } k^2/2} + \underbrace{\frac{1}{r_{12}}}_{\text{perturb.} \rightarrow 0}. \quad (74)$$

Para tratar este problema hay un formalismo riguroso con los llamados operadores P y Q de Feshbach que no veremos (pero son importantes para entender bien la 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 transición por unidad de tiempo por unidad de estados finales $d\vec{k}$ entre el estado Ψ_i y el estado Ψ_f ,

$$\frac{d}{d\vec{k}} \left(\frac{dW_{i \rightarrow f}}{dt} \right) = \frac{d w_{i \rightarrow f}}{d\vec{k}} = 2\pi \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i) \left| \langle \Psi_f | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_i \rangle \right|^2, \quad (75)$$

$$\Psi_i = \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \text{ ejemplo: } \Psi_i = \Psi_{2s^{21}S}, \Psi_{2p^{23}P}, \Psi_{2p^{21}D}, \dots \text{ etc} \quad (76)$$

$$= \text{autoestado de } H \text{ doblemente excitado con energía } \varepsilon_i \quad (77)$$

$$\Psi_f = \frac{1 \pm \mathcal{P}_{12}}{\sqrt{2}} \underbrace{\psi_{1s}(\vec{r}_1)}_{\text{autof. de } H_1} \times \underbrace{\psi_{k_f}^-(\vec{r}_2)}_{\text{autof. de } H_2}. \quad (78)$$

$$= \text{autoestado de } He^+(1s) + He^{++}(\vec{k}_f), \text{ con energía } \varepsilon_f = \frac{k^2}{2} + \varepsilon_{1s} \quad (79)$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \text{perturbación final, lo que no tiene en cuenta } \Psi_f \quad (80)$$

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

$$\int d\vec{k} \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i) = \int d\vec{k} \delta(\overbrace{k^2/2 + \varepsilon_{1s}}^{\varepsilon_f} - \varepsilon_i) = \int d\vec{k} \delta\left[\frac{1}{2}(k^2 - k_f^2)\right], \quad (81)$$

$$= \int d\Omega_f \int dk k^2 \delta\left[\frac{1}{2}(k^2 - k_f^2)\right] = \int d\Omega_f k_f^2 \frac{1}{k_f} = k_f \int d\Omega_f, \quad (82)$$

$$k_f = \sqrt{2(\varepsilon_i - \varepsilon_{1s})}, \text{ entonces } \vec{k}_f = \{k_f, \Omega_f\}. \quad (83)$$

Reemplazando

$$\frac{d}{d\Omega_f} \left(\frac{d W_{i \rightarrow f}}{dt} \right) = 2\pi k_f \left| \langle \Psi_f | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (84)$$

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

$$\Psi_i^{LM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{l_1, l_2} \sum_{m_1, m_2} \frac{u_{l_1, l_2, m_1, m_2}^{LM}(r_1, r_2)}{r_1 r_2} Y_{l_1}^{m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{r}_2), \quad (85)$$

el final

$$\Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{1s, \vec{k}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1 \pm \mathcal{P}_{12}}{\sqrt{2}} \psi_{1s}(r_1) \underbrace{\sum_{lm} R_{kl}(r_2) Y_l^{m*}(\hat{r}_2) Y_l^m(\hat{k}_f)}_{\psi_{k_f}^-(\vec{r}_2)}, \quad (86)$$

donde $R_{kl}^-(r)$ es la función radial del continuo Culombiano que vimos anteriormente. La perturbación también puede ponerse en términos de los armonico esféricos

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{l_1}^{m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{r}_2), \quad (87)$$

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

$$\langle \Psi_f | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_i \rangle = \sum_{lm} \gamma_{lm} Y_l^m(\hat{k}_f), \quad (88)$$

$$\frac{d}{d\Omega_f} \left(\frac{dW_{i \rightarrow f}}{dt} \right) = 2\pi k_f \left| \sum_{lm} \gamma_{lm} Y_l^m(\hat{k}_f) \right|^2 = 2\pi k_f \sum_{lm} \gamma_{lm}^* Y_l^{m*}(\hat{k}_f) \sum_{l'm'} \gamma_{l'm'} Y_{l'}^{m'}(\hat{k}_f) \quad (89)$$

usando Clebsch Gordan se resume a

$$= \sum_{lm} \Gamma_{lm} Y_l^m(\hat{k}), \quad (90)$$

con lo cual el electrón tiene no solo tiene una energía característica (la que conserva la energía (*on shell*)), sino también una distribución angular definida (ver experimentos en la Figura)

Para los casos de simetría esférica, la distribución será isotropica. Integrando

$$\frac{dW_{i \rightarrow f}}{dt} = \int d\Omega_f \sum_{lm} \Gamma_{lm} Y_l^{m'}(\hat{k}) = \sqrt{4\pi} \Gamma_{00} = \Gamma = w_{i \rightarrow f} \quad (91)$$

Esto da lugar a toda una espectroscopía angular (Figura) y energética (Figura) que permite hacer diagnosticos y ver la dinámica de los procesos.

A. Vidas medias y ancho de líneas

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

Primeramente recordemos como se sacó la regla de oro de Fermi en Cuántica cuando se resolvió la *time dependent Schrodinger equation* (TDSE). Se partió de la expresión general

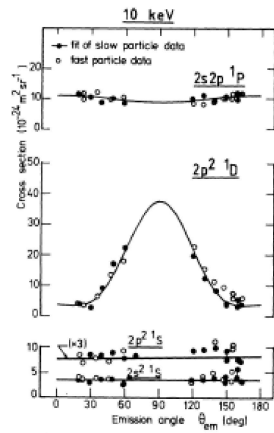


FIG. 6. Angular distributions of the electrons emitted by the $2s^2^1S$, $2p^2^1D$, $2s2p^1P$, and $2p^2^1S$ autoionizing states at 10 keV. Only the fit of the slow-particle data (\bullet) with relation (7') is given by a continuous line; the fast-particle data are represented by open circles (\circ)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

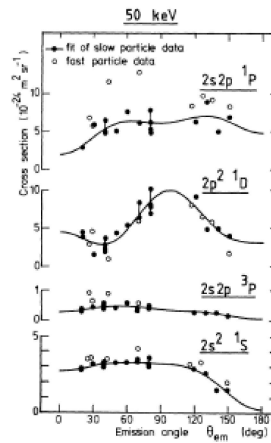


FIG. 8. Same as Fig. 7 at 50 keV. The discrepancies between the fast- and slow-particle SDCS for the 1P line must be noted.

FIG. 2:

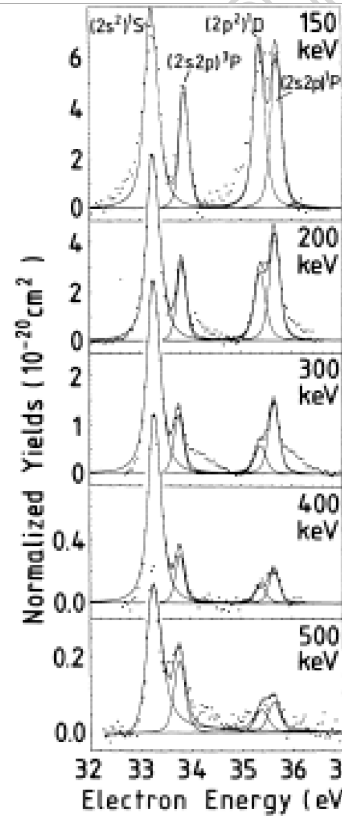


FIG. 1. Electron spectra (projectile rest frame) produced in $^1\text{He}^{1+} + \text{He}$ collisions at different projectile energies.

FIG. 3:

$$\Psi(t) = c_i(t)\Psi_i \exp[-i\varepsilon_i t] + \int d\vec{k} c_{1s\vec{k}}(t)\Psi_{1s,\vec{k}} \exp\left[-i\left(\frac{k^2}{2} + \varepsilon_{1s}\right)t\right] \quad (92)$$

con las condiciones iniciales $c_i(t=0) = 1$ y $c_{1s\vec{k}}(t) = 0$. la probabilidad de ionización resulta ser $|\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Psi_i | \Psi(t) \rangle|^2 = |c_{1s\vec{k}}(t)|^2$. Para llegar a la simple *Fermi golden rule* se usaba una condición perturbativa, esto es: $c_i(t) = 1$ **para todo** t y los otros estados tienen amplitudes tan pequeñas de modo tal que no alteraban la norma. Esta hipótesis nos llevaba a la $\delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i)$ de la regla de oro dada por (75), esta δ de Dirac viene "esencialmente" del siguiente límite

$$\delta(k^2/2 + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{\pi}\eta}{\left(\frac{k^2}{2} + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i\right)^2 + \eta^2} \quad (93)$$

Pero eso **no es cierto** porque el estado inicial se despuebla (*depletion*). Una forma de paliar este problema es usar la *master equation*. [o sea despreciamos los elementos de interferencias cuántica. **Eso esta mal!**. La *master equation* fue introducida por Pauli y **no** deviene de la mecánica cuántica!, sino de la teoría de la probabilidad como si fuera un proceso estocástico]. La *master equation* nos dice

$$\frac{d}{dt}P_i(t) = \sum_j \frac{dW_{j \rightarrow i}^+}{dt}P_j(t) - \sum_f \frac{dW_{i \rightarrow f}^+}{dt}P_i(t) \quad (94)$$

Donde aquí hemos puesto la flecha para recordar el sentido de la transición. La interpretación es muy simple y lógica, y tiene un gran rango de aplicación. La probabilidad que crezca la población i , $P_i(t) = |c_i(t)|^2$ es directamente proporcional a la probabilidad por unidad de tiempo que la pueblen otros estados j por la población de dichos estados j . A esto hay que restarle la probabilidad que decrezca la población i ya que puebla otros estados f . Es la misma ecuación de depredador-depredado. La solución es una suma de exponenciales que dan lugar a las así llamadas cascadas. En particular si despreciamos la repoblación $P_f(t) = 0$, y solo consideramos la despoblación del estado i , queda en nuestra notación

$$\frac{d}{dt}P_i(t) = - \underbrace{\sum_f \left(\frac{dW_{i \rightarrow f}^+}{dt} \right)}_{\Gamma = cte} P_i(t) = -\Gamma P_i(t) \quad (95)$$

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

$$c_i(t) = \exp(-t\Gamma/2). \quad (96)$$

Hagamosla corta. La regla de oro de Fermi la calculabamos con $c_i(t) = 1 = \exp(-\eta t)$, con $\eta \rightarrow 0$ y nos llevaba a la delta $\delta(k^2/2 + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i)$ dada por (93). Pero considerando la despoblación 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, la regla de oro de Fermi considerando *depletion* es

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}}{d \vec{k} dt} = \frac{d w_{i \rightarrow f}}{d \vec{k}} = 2\pi \underbrace{\frac{\frac{1}{\pi} \left(\frac{\Gamma}{2}\right)}{\left(\frac{k^2}{2} + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}}_{\xrightarrow{\Gamma \rightarrow 0} \delta(k^2/2 + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i)} \left| \langle \Psi_f | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (97)$$

Ahora reconocemos el típico perfil Lorentziano,

$$L(k) = \frac{1}{\left(\frac{k^2}{2} + \varepsilon_{1s} - \varepsilon_i\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} = \begin{cases} k_m = \sqrt{2(\varepsilon_{1s} - \varepsilon_i)}, & L(k) = \frac{4}{\Gamma^2}, & \text{Maxim.} \\ k_{1/2} = k_m \pm \Gamma/2, & L(k_{1/2}) = \frac{1}{2} \frac{4}{\Gamma^2}, & \text{HWHM} \\ k \rightarrow \pm\infty, & L(\omega) \rightarrow \frac{1}{k^4}, & \text{limit} \end{cases} \quad (98)$$

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

$$\begin{cases} \text{HWHM} = \underline{\text{H}}\underline{\text{a}}\underline{\text{l}}\underline{\text{f}} \underline{\text{W}}\underline{\text{i}}\underline{\text{d}}\underline{\text{t}}\underline{\text{h}} \underline{\text{H}}\underline{\text{a}}\underline{\text{l}}\underline{\text{f}} \underline{\text{M}}\underline{\text{a}}\underline{\text{x}}\underline{\text{i}}\underline{\text{m}}\underline{\text{u}}\underline{\text{m}} = \Gamma/2 \\ \text{FWHM} = \underline{\text{F}}\underline{\text{u}}\underline{\text{l}}\underline{\text{l}} \underline{\text{W}}\underline{\text{i}}\underline{\text{d}}\underline{\text{t}}\underline{\text{h}} \underline{\text{H}}\underline{\text{a}}\underline{\text{l}}\underline{\text{f}} \underline{\text{M}}\underline{\text{a}}\underline{\text{x}}\underline{\text{i}}\underline{\text{m}}\underline{\text{u}}\underline{\text{m}} = \Gamma \end{cases} \quad (99)$$

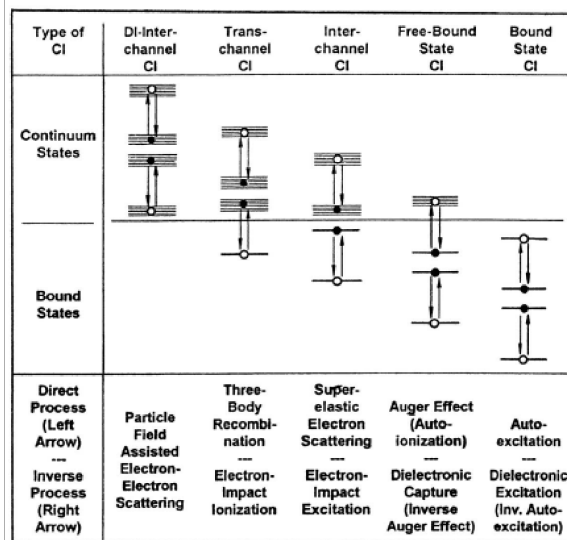
Vamos a repetir casi exactamente lo mismo cuando veamos decaimiento radiativo.

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. Pero es interesante mencionar que estos picos experimentales pueden tener interferencias cuánticas que dan lugar a los llamados Perfiles de Fano.

B. Otros procesos dielectrónicos

El proceso inverso al Auger (o autoionización) es la combinación dielectrónica, por ejemplo





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.

FIG. 4:

muy utilizada en Astrofísica y Física del Plasma. Hay otros procesos dielectrónicos equivalentes que se resume en el siguiente diagrama

Nosotros nos hemos concentrado en el Helio que es el mas fácil de ver, pero la gran mayoría de los átomos y moléculas presentan decaimientos Auger cuando se producen vacancias en las capas internas. Las posibilidades son practicamente infinitas. Inclusive hay transiciones que involucra 3 o mas estados. Por ejemplo un electrón decae y dos se ionizan. El siguiente caso al He es el Li altamente excitado y el espectro electrónico luce como la figura.

Al estudio de las líneas se llama espectroscopía Auger que nos da un diagnóstico detallado del proceso bajo estudio. La espectroscopía Auger es útil en muchas ramas de la física Atómica y Molecular. Permite hacer, por ejemplo, un diagnóstico de los estados electrónicos cuando iones multicargados penetran solido, analisis de superficies, diagnóstico de plasmas astrofísicos y de laboratorio, etc, en forma directa o indirecta.

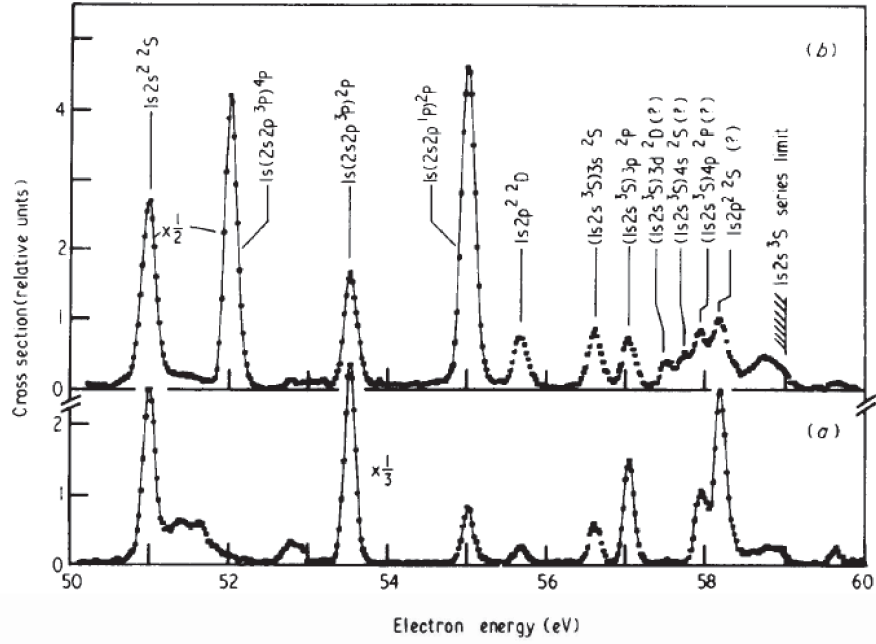


Fig. 17. Lithium-K-Auger spectra produced by 100-keV H^+ (a) and 200-keV He^+ (b). From Ziem et al. [176].

FIG. 5:

III. APPENDICE. DOS INTEGRALES DE INTERES

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

$$\int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{e^{-ar_1} e^{-br_2}}{r_{12}} = 32\pi^2 \frac{a^2 + 3ab + b^2}{a^2 b^2 (a+b)^3} \quad (101)$$

en general

$$\int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-ar_1} e^{-br_2} e^{-cr_{12}} r_1^{n_1-1} r_2^{n_2-1} r_{12}^{k-1} = 4\pi^2 k! \left(-\frac{\partial}{\partial a}\right)^{n_1} \left(-\frac{\partial}{\partial b}\right)^{n_2} \times \left[\frac{(a+c)^{-k-1} - (b+c)^{-k-1}}{b^2 - a^2} \right] \quad (102)$$

La semilla de esta integral es

$$\int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{e^{-ar_1} e^{-br_2} e^{-cr_{12}}}{r_1 r_1 r_{12}} = \frac{4\pi^2}{(a+b)(b+c)(c+a)} = 4\pi^2 \left[\frac{(a+c)^{-1} - (b+c)^{-1}}{b^2 - a^2} \right] \quad (103)$$