

## Tarea 4

**Entrega:** 23 de noviembre de 2023

### Problema 1: Primeros estados excitados del átomo de helio

Calcula la energía, a primer orden de aproximación, de los estados excitados del átomo de helio  $2^1S$ ,  $2^1P$ ,  $2^3S$  y  $2^3P$ . Para hacer este cálculo será necesario obtener explícitamente las integrales de COulomb y de intercambio,  $J_{nl}$  y  $K_{nl}$  respectivamente. Recuerda que en clase vimos que las energías corregidas están dadas por la expresión

$$E_{n\ell,\pm} = E_{1n}^{(0)} + E_{n\ell,\pm}^{(1)} = -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + J_{n\ell} \pm K_{n\ell}. \quad (1.1)$$

Los niveles de energía quedaban como se ilustra en la siguiente figura:

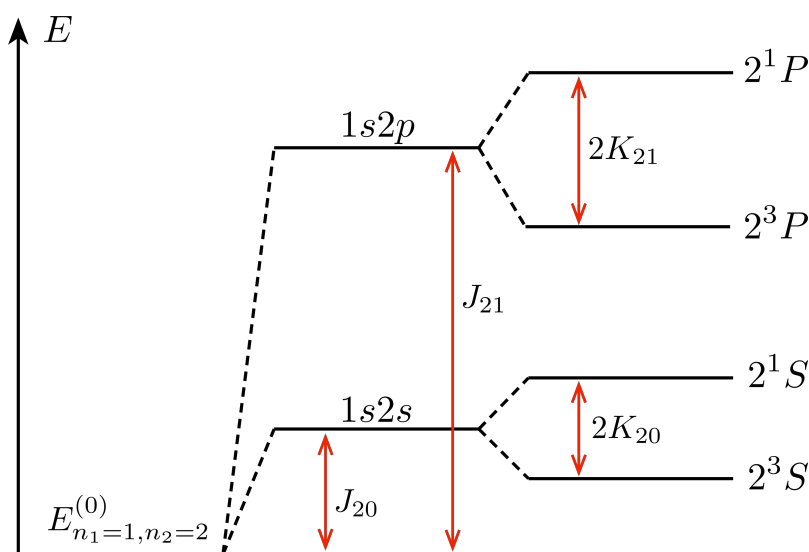


Figura 1: Primeros estados excitados del átomo de dos electrones.

**Nota importante:** Para resolver este ejercicio puedes usar directamente las integrales que se encontraron en clase para  $J_{nl}$  y  $K_{nl}$ . Sin embargo, recuerda que éstas quedaban en términos de las variables  $r_<$  y  $r_>$ . Es necesario que expliques con claridad cómo es que estas dos variables se emplean en el cálculo de las integrales, de manera que encuentres una expresión en términos ya no de  $r_<$  y  $r_>$ , sino de  $r_1$  y  $r_2$  (*i.e.*, la coordenada radial de cada electrón). Una vez que hayas dejado este punto claro, las integrales que quedan pueden resolver a mano, o bien, usando cualquier software para hacer la integración. Si decides usar un software, es necesario que especifiques qué programa usaste y que anexes el código al ejercicio.

## Solución

Debemos calcular la energía para los estados cuyo cuántico es  $n = 2$ , tal que para  $\ell = 0$  los estados son  $2^1S$  y  $2^3S$ , mientras que para  $\ell = 1$  los estados son  $2^1P$  y  $2^3P$ . Las integrales a calcular son  $J_{20}$ ,  $J_{21}$  y  $K_{20}$ ,  $K_{21}$ .  $J_{n\ell}$  y  $K_{n\ell}$ , respectivamente, están dadas por las siguientes expresiones:

$$J_{n\ell} = \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{n\ell}^2(r_2) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \frac{1}{r_>}, \quad (1.2)$$

$$K_{n\ell} = \frac{1}{2\ell + 1} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{10}(r_2) R_{n\ell}(r_2) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{n\ell}(r_1) \frac{(r_<)^\ell}{(r_>)^{\ell+1}}. \quad (1.3)$$

Sin embargo, notamos que están en términos de  $r_<$  y  $r_>$ , por lo que debemos *deshacernos* de estas variables, lo cual se logra integrando por intervalos. Recordando que

$$r_< \implies \text{menor entre } r_1 \text{ y } r_2,$$

$$r_> \implies \text{mayor entre } r_1 \text{ y } r_2.$$

Entonces, integrando por intervalos,  $0 \leq r_1 \leq r_2$  y  $r_2 \leq r_1 < \infty$ , (1.2) queda como

$$J_{n\ell} = \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{n\ell}^2(r_2) \left\{ \int_0^{r_2} dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \cdot \frac{1}{r_2} + \int_{r_2}^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \cdot \frac{1}{r_1} \right\}. \quad (1.4)$$

De manera similar, (1.3) queda como

$$K_{n\ell} = \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{10}(r_2) R_{n\ell}(r_2) \times \left\{ \int_0^{r_2} dr_1 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{n\ell}(r_1) \cdot \frac{(r_1)^\ell}{(r_2)^{\ell+1}} + \int_{r_2}^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{n\ell}(r_1) \cdot \frac{(r_2)^\ell}{(r_1)^{\ell+1}} \right\}. \quad (1.5)$$

Las funciones de onda radiales útiles, considerando unidades atómicas, son:

$$R_{10}(r) = 2Z^{3/2} \exp(-Zr),$$

$$R_{20}(r) = 2 \left( \frac{Z}{2} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{2} \right) \exp \left( -\frac{Zr}{2} \right),$$

$$R_{21}(r) = \frac{Zr}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{Zr}{2} \right).$$

El programa que se utilizó para calcular las integrales fue **Mathematica** y al final del ejercicio se anexa el código.

A partir de estas funciones de onda radiales, así como de (1.4) y (1.5) calculamos las integrales para los estados con  $n = 2$  y  $\ell = 0$ ,

$$\begin{aligned} J_{20} &= -\frac{1296}{625}, \\ K_{20} &= -\frac{32}{729}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Y para los estados con  $n = 2$  y  $\ell = 1$ ,

$$\begin{aligned} J_{21} &= -\frac{2456}{\sqrt{3625}}, \\ K_{21} &= \frac{224}{6561}. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Por lo que de (1.6), la corrección a primer orden para los estados  $2^1S$  y  $2^3S$  es

$$E_{20,\pm}^{(1)} = -\frac{1296}{625} \pm \frac{32}{729}. \quad (1.8)$$

Y de (1.7), la corrección a primer orden para los estados  $2^1P$  y  $2^3P$  es

$$E_{21,\pm}^{(1)} = -\frac{2456}{\sqrt{3625}} \pm \frac{224}{6561}. \quad (1.9)$$

Mientras que la energía imperturbada es

$$\begin{aligned} E_{12}^{(0)} &= -\frac{2^2}{2} \left( 1 + \frac{1}{2^2} \right) \\ E_{12}^{(0)} &= -\frac{5}{2}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Por lo que la energía corregida a primer order, (1.1), para los estados  $2^1S$  y  $2^3S$  es

$$E_{20,\pm} = -\frac{5}{2} + \left( -\frac{1296}{625} \pm \frac{32}{729} \right).$$

Y, para los estados  $2^1P$  y  $2^3P$ , es

$$E_{21,\pm} = -\frac{5}{2} + \left( \frac{2456}{\sqrt{3625}} \pm \frac{224}{6561} \right).$$

```
In[1]:= ClearAll["Global`*"]
      borra todo
```

## Funciones radiales

```
In[2]:= R10[r_, Z_] := 2 (Z)^(3/2) Exp[-Z r];
      R21[r_, Z_] := 1/Sqrt[3] (Z/2)^(3/2) (Z r) Exp[-Z r/2];
      R20[r_, Z_] := 2 (Z/2)^(3/2) (1 - Z r/2) Exp[-Z r/2];
```

## Integral de Coulomb

```
In[5]:= CoulombIntegral[r1_, r2_, Z_, n_, l_] :=
      Integrate[r2^2 * If[n == 2 && l == 0, R20[r2, Z], R21[r2, Z]] *
      (Integrate[1/r2^2 (R10[r1, Z])^2, {r1, 0, r2}]
      + Integrate[1/r1^2 (R10[r1, Z])^2, {r1, r2, Infinity}]),
      {r2, 0, Infinity};
```

## Integral de intercambio

In[6]:= ExchangeIntegral[r1\_, r2\_, Z\_, n\_, l\_] :=

$$\frac{1}{2^{l+1}} * \int_{\text{integra}} \left[ r^2 R_{l0}[r, Z] * \text{If}[n == 2 \ \&\& \ l == 0, R_{20}[r, Z], R_{21}[r, Z]] * \right. \\ \left. \left( \int_{\text{integra}} \left[ r^2 R_{l0}[r, Z] * \text{If}[n == 2 \ \&\& \ l == 0, R_{20}[r, Z], R_{21}[r, Z]] \frac{(r1)^l}{(r2)^{l+1}}, \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \{r1, 0, r2\} \right] + \int_{\text{integra}} \left[ r^2 R_{l0}[r, Z] * \text{If}[n == 2 \ \&\& \ l == 0, R_{20}[r, Z], R_{21}[r, Z]] \frac{(r2)^l}{(r1)^{l+1}}, \{r1, r2, \infty\} \right] \right), \\ \left. \{r2, 0, \infty\} \right]$$

## Integrales para n = 2 y l = 1

In[7]:= J20 = CoulombIntegral[r, ρ, 2, 2, 0]

Out[7]=  $-\frac{1296}{625}$

In[8]:= K20 = ExchangeIntegral[r, ρ, 2, 2, 0]

Out[8]=  $\frac{32}{729}$

## Integrales para n = 2 y l = 2

In[9]:= J21 = CoulombIntegral[r, ρ, 2, 2, 1]

Out[9]=  $\frac{2456}{625 \sqrt{3}}$

In[10]:= K21 = ExchangeIntegral[r, ρ, 2, 2, 1]

Out[10]=  $\frac{224}{6561}$

## Energía a primer orden de aproximación

### Estados $2^1 S$ y $2^3 S$

In[11]:= **FirstOrderCorrectionNL** [J\_, K\_] := J ± K;

In[12]:= **FirstOrderCorrection20** = **FirstOrderCorrectionNL** [J20, K20]

Out[12]=

$$-\frac{1296}{625} \pm \frac{32}{729}$$

### Estados $2^1 P$ y $2^3 P$

In[13]:= **FirstOrderCorrection21** = **FirstOrderCorrectionNL** [J21, K21]

Out[13]=

$$\frac{2456}{625 \sqrt{3}} \pm \frac{224}{6561}$$

## Energía imperturbada

In[14]:= **UnperturbedEnergyN** [Z\_, n\_] :=  $\frac{-Z^2}{2} \left( 1 + \frac{1}{n^2} \right)$ ;

In[15]:= **UnperturbedEnergy2** = **UnperturbedEnergyN** [2, 2]

Out[15]=

$$-\frac{5}{2}$$

## Energía

### Energía para estados $2^1 S$ y $2^3 S$

In[16]:= **UnperturbedEnergy2** + **FirstOrderCorrection20**

Out[16]=

$$-\frac{5}{2} + \left( -\frac{1296}{625} \pm \frac{32}{729} \right)$$

## Energía para estados $2^1P$ y $2^3P$

In[17]:= **UnperturbedEnergy2 + FirstOrderCorrection21**

Out[17]=

$$-\frac{5}{2} + \left( \frac{2456}{625\sqrt{3}} \pm \frac{224}{6561} \right)$$

---

## Problema 2: Extra (valor: +2pt): Configuración electrónica de átomos multielectrónicos

Utilizando el Principio de Aufbau y la Regla de Madelung, construye la configuración electrónica de los siguientes átomos:

- (a) Cobre (Cu,  $Z = 29$ ).      (c) Neodimio (Nd,  $Z = 60$ ).      (e) Radón (Rn,  $Z = 86$ ).  
 (b) Arsénico (As,  $Z = 33$ ).      (d) Oro (Au,  $Z = 79$ ).      (f) Neptunio (Np,  $Z = 93$ ).

Ahora compara tus respuestas con las configuraciones electrónicas reportadas en el libro “Physics of Atoms and Molecules” de B.H. Bransden y C.J. Joachain (en la primera edición de este libro véase la Tabla 7.2 de la página 302). ¿Coinciden tus respuestas con las reportadas en el libro? En los casos en los que no coincidan explica cualitativamente porqué.

### Solución

Para construir la configuración electrónica de los diferentes átomos a partir del Principio de Aufbau y la Regla de Madelung, recordando que el Principio de Aufbau nos dice que los diferentes orbitales deben llenarse de menor a mayor energía respetando el principio de exclusión de Pauli y además nos dice que los orbitales deben llenarse por completo antes de comenzar a llenar el siguiente orbital. Por otro lado, la Regla de Madelung nos dice que la energía crece con  $n + \ell$ ; para dos capas con el mismo valor de  $n + \ell$ , la capa con menor  $n$  se llena primero.

Ambas reglas se pueden resumir en el siguiente diagrama:

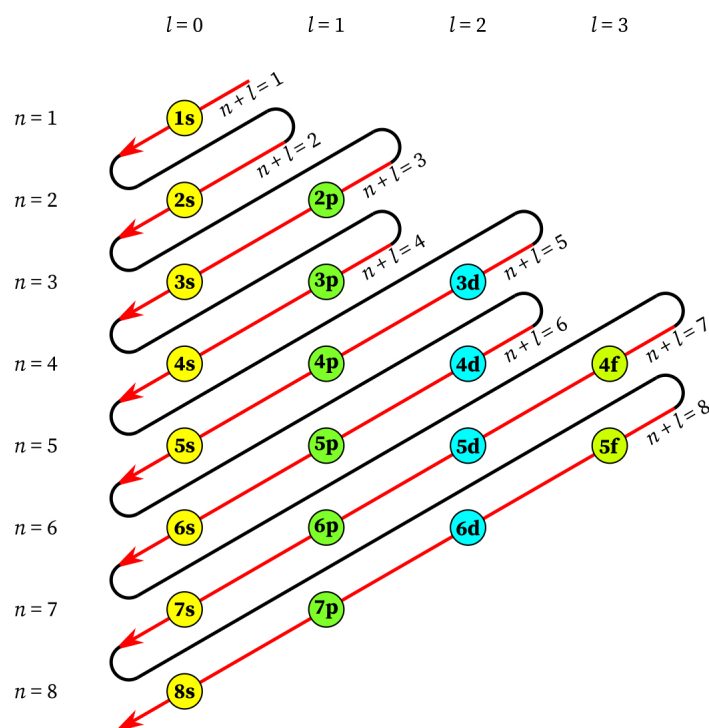


Figura 2: Diagrama de llenado de orbitales (capas).



Además, es necesario recordar que el máximo número de electrones por orbital es de  $2(2\ell + 1)$ , tal que

$\ell = 0$  (orbital s) el número máximo de electrones es 2,

$\ell = 1$  (orbital p) el número máximo de electrones es 6,

$\ell = 2$  (orbital d) el número máximo de electrones es 10,

$\ell = 3$  (orbital f) el número máximo de electrones es 14.

Por lo que, las configuraciones electrónicas de los diferentes átomos son:

(a) Cobre (Cu,  $Z = 29$ )

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2,$$

o bien,

$$[\text{Ar}] 3d^9 4s^2.$$

Comparando con aquella reportando en el libro,

$$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1,$$

*i.e.*, las configuraciones no coinciden. De la figura 1 sabemos que el orbital  $3d$  tiene menor energía que el orbital  $4s$ , lo cual nos indica que es más susceptible a ser llenado primero.

(b) Arsénico (As,  $Z = 33$ )

La configuración electrónica de este átomo es

$$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3.$$

Y comparándola con la del libro podemos confirmar que se llega a la misma configuración.

(c) Neodimio (Nd,  $Z = 60$ )

La configuración electrónica de este átomo es

$$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6 6s^2,$$

o bien,

$$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2.$$

Y notamos que esta configuración es la misma que la reportada en el libro.

(d) Oro (Au,  $Z = 79$ )

La configuración electrónica para el Au es

$$[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^2.$$

Y la reportada en el libro es

$$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1.$$

Fijándonos nuevamente en la figura 1, notamos que el orbital que tiene mayor energía es el 6s y el orbital con menor energía es el 5d, por lo que es más probable que este se llene primero.

(e) Radón (Rn,  $Z = 86$ )

La configuración electrónica para el Rn es

$$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6.$$

Comparándola con la del libro, notamos que es la misma.

(f) Neptunio (Np,  $Z = 93$ )

La configuración electrónica para el Np es

$$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}5f^56s^26p^67s^2,$$

o bien,

$$[\text{Rn}]5f^57s^2.$$

Mientras que la reportada en el libro es

$$[\text{Rn}]5f^46d^17s^2.$$

Análogamente al caso del Au notamos que el orbital con menor energía es el 5f; sin embargo, eso implicaría una transición prohibida, por lo que es más susceptible que el orbital cuya energía es mayor que la del 5f, pero menor que la del 7s, se llene primero, *i.e.*, el 6d.