

Cuadro 9.3 Armónicos esféricos

| l | m_l | $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ |
|-----|---------|---|
| 0 | 0 | $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$ |
| 1 | 0 | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$ |
| | ± 1 | $\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \theta e^{\pm i\phi}$ |
| 2 | 0 | $\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$ |
| | ± 1 | $\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \operatorname{sen} \theta e^{\pm i\phi}$ |
| | ± 2 | $\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$ |
| 3 | 0 | $\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$ |
| | ± 1 | $\mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^2 \theta - 1) \operatorname{sen} \theta e^{\pm i\phi}$ |
| | ± 2 | $\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$ |
| | ± 3 | $\mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$ |

Cuadro 10.1 Funciones de onda radiales de átomos hidrogenoides

| Orbital | n | l | $R_{n,l}$ |
|---------|-----|-----|---|
| 1s | 1 | 0 | $2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$ |
| 2s | 2 | 0 | $\frac{1}{8^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$ |
| 2p | 2 | 1 | $\frac{1}{24^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$ |
| 3s | 3 | 0 | $\frac{1}{243^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$ |
| 3p | 3 | 1 | $\frac{1}{486^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (4 - \rho) \rho e^{-\rho/2}$ |
| 3d | 3 | 2 | $\frac{1}{2430^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$ |

Ejemplo 10.1 Cálculo de la densidad de probabilidad

Calcular la densidad de probabilidad en el núcleo para un electrón con $n=1$, $l=0$ y $m_l = 0$

Recordemos que: $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$

$$\psi_{1,0,0}(0, \theta, \phi) = R_{1,0}(0)Y_{0,0}(\theta, \phi)$$

$$\psi_{1,0,0}(0, \theta, \phi) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\rho/2} \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad \text{“En el núcleo significa } r=0\text{”}$$

$$\psi_{1,0,0}(0, \theta, \phi) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\psi_{1,0,0}^2(0, \theta, \phi) = 4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \left(\frac{1}{4\pi} \right) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} = \frac{Z^3}{\pi (52.9 \times 10^{-12} \text{ m})^3} = 2.15 \times 10^{30} \text{ m}^{-3} = 2.15 \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$$

Ejemplo 10.2 Cálculo de la densidad de probabilidad

Utilice los orbitales hidrogenoides para calcular el radio promedio de un orbital 1s.

Recordemos que: $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$

$$\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi d\tau = \int r |\psi|^2 d\tau \qquad \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,m}|^2 \sin\theta d\theta d\phi = 1$$

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r R_{n,l}^2 |Y_{l,m}|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi = \int_0^\infty r^3 R_{n,l}^2 dr$$

$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{Z^3}{a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Zr/a_0} \qquad \int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\langle r \rangle = \frac{4Z^3}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2Zr/a_0} dr = \frac{3a_0}{2Z}$$

Cálculo del radio más probable

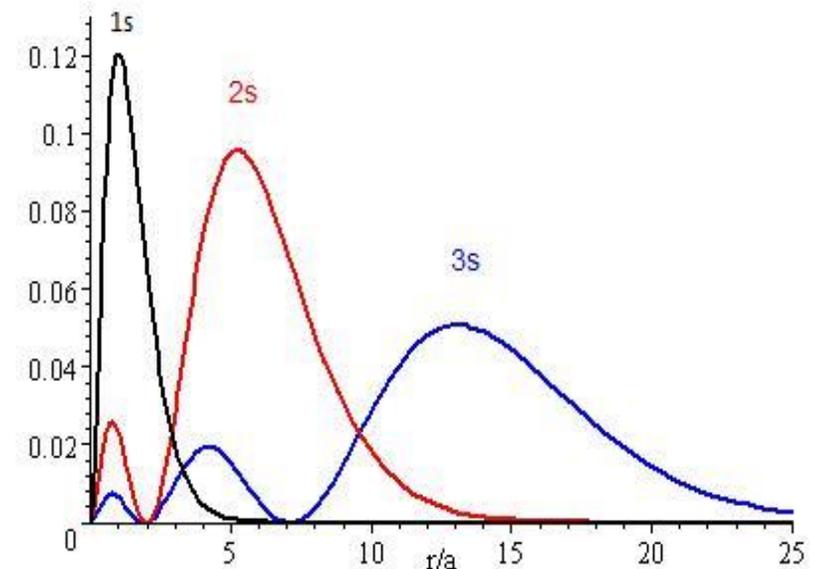
Calcule el radio más probable, r^* en el cual se encontrara un electrón que ocupa un orbital 1s de un átomo hidrogenoide de número atómico Z , y tabule los valores para las especies monoeléctricas desde el H hasta el Ne^{9+}

La función de distribución radial viene dada por:

$$P(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$$

$$\frac{dP}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} \left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0} \right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$$

Esto se hace cero cuando lo que está en el paréntesis se anula $r^* = \frac{a_0}{Z}$



Si tomamos el valor de $a_0 = 52.9 \text{ pm}$, los nodos radiales se encuentran en:

| H | He ⁺ | Li ²⁺ | Be ³⁺ | B ⁴⁺ | C ⁵⁺ | N ⁶⁺ | O ⁷⁺ |
|---------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 52.9 pm | 26.5 pm | 17.6 pm | 13.2 pm | 10.6 pm | 8.82 pm | 7.56 pm | 6.61 pm |

Para U → $r=0.58 \text{ pm}$ ¡Efectos relativistas!

Ejemplo 10.2

Aplicación de las reglas de selección

- Identificar los orbitales a los que un electrón 4d puede hacer transiciones radiativas.

Debemos averiguar primero el valor de l y luego aplicar la regla de selección para este número cuántico.

Si es un orbital d entonces l vale 2 y entonces el orbital final debe tener $l = 1$ o 3.

Así, un electrón puede hacer una transición de un orbital 4d a cualquier orbital np (sujeto a $\Delta m_l = 0, \pm 1$) y a cualquier orbital nf (sujeto a la misma regla), pero no puede hacer una transición a ningún otro orbital.

Es decir que la transición a un orbital ns o a otro orbital nd no está permitida.

Ejercicio 4: Calcule las energías de los cuatro primeros niveles rotacionales de ${}^1\text{H}^{127}\text{I}$ que pueden girar libremente en tres dimensiones, usando para su momento de inercia $I = \mu R^2$ con $\mu = \frac{m_h m_1}{m_h + m_1}$ y $R = 160 \text{ pm}$

$$E = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_{eff}R^2} \quad [I = m_{eff}R^2, m_{eff} \text{ en el lugar de } m]$$

$$E = \frac{l(l+1)(1.055 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{2 * (1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}) * (160 \times 10^{-12} \text{ m})^2} * \left(\frac{1}{1.008} + \frac{1}{126.90} \right) \quad \frac{1}{m_{eff}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Por lo tanto

$$E = l(l+1) * 1.31 * 10^{-22} \text{ J}$$

Las energías pueden expresarse en términos de frecuencias equivalentes con

$$\nu = \frac{E}{h} = (1.509 * 10^{33} \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}) E$$

| l | 0 | 1 | 2 | 3 |
|----------------------|---|------|------|-------|
| $10^{22} E/\text{J}$ | 0 | 2.62 | 7.86 | 15.72 |
| ν/GHz | 0 | 396 | 1188 | 2376 |

9.16) Las intensidades de las transiciones espectroscópicas entre los estados vibracionales de una molécula son proporcionales al cuadrado de la integral $\int \psi_{v'} x \psi_v dx$ sobre todo el espacio. Use las relaciones entre los polinomios de Hermite dados en el cuadro 9.1 para mostrar que las únicas transiciones permitidas son aquellas para las que $v' = v \pm 1$ y evalúe la integral en dichos casos.

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_{v'} H_v e^{-y^2} dy = \begin{cases} 0 & \text{if } v' \neq v \\ \pi^{1/2} 2^v v! & \text{if } v' = v \end{cases}$$

$$\eta = \int \psi_{v'} x \psi_v dx = \alpha^2 \int \psi_{v'} y \psi_v dy \quad \text{porque } x = \alpha y$$

$$y \psi_v = N_v \left(\frac{1}{2} H_{v+1} + v H_{v-1} \right) e^{-\frac{y^2}{2}}$$

De lo anterior tenemos que:

$$\eta = \alpha^2 N_v N_{v'} \int \left(\frac{1}{2} H_{v'} H_{v+1} + v H_{v'} H_{v-1} \right) e^{-y^2} dy$$

Caso 1) $v' = v + 1$

$$\eta = \alpha^2 N_v N_{v'} \int \left(\frac{1}{2} H_{v'} H_{v+1} + v H_{v'} H_{v-1} \right) e^{-y^2} dy = \alpha^2 N_v N_{v'} \int \left(\frac{1}{2} H_{v'}^2 \right) e^{-y^2} dy = \frac{\alpha^2 N_v N_{v'}}{2} \pi^{1/2} 2^v v!$$

Caso 1) $v' = v - 1$

$$\eta = \alpha^2 N_v N_{v'} \int \left(\frac{1}{2} H_{v'} H_{v+1} + v H_{v'} H_{v-1} \right) e^{-y^2} dy = \alpha^2 N_v N_{v'} \int (v H_{v'}^2) e^{-y^2} dy = \frac{\alpha^2 v N_v N_{v'}}{2} \pi^{1/2} 2^v v!$$

TAREA PARA EL EXAMEN (PARTE 3)

10.1a Cuando una muestra de kriptón recibe radiación ultravioleta de longitud de onda 58,4 nm proveniente de una lampara de helio, los electrones son expulsados a una velocidad de $1,59 \text{ Mms}^{-1}$. Calcule la energía de ionización del kriptón.

10.2a Por derivacion de la funcion de onda radial de 2s, demuestre que tiene dos extremos en su amplitud y localice los.

10.4a La función de onda del estado fundamental del átomo de hidrógeno es de $Ne^{-\frac{r}{a_0}}$. Determine la constante de normalización N .

Ejercicio 1 Evalúe la densidad de probabilidad en el núcleo para un electrón con $n=2, l=0, m_l=0$.

Ejercicio 2 El espectro de emisión del deuterio atómico presenta líneas en $15238, 20571, 23039$ y 24380 cm^{-1} , que corresponden a transiciones al mismo estado inferior. Determine: (a) la energía de ionización del estado inferior, (b) la energía de ionización del estado fundamental, (c) la masa del deuterón (expresando la constante de Rydberg en términos de la masa reducida del electrón y del deuterón, y resolviendo para la masa del deuterón).

Ejercicio 3 Evalúe el radio promedio (a) de un orbital 3s por integración y (b) de un orbital 3p utilizando la fórmula general

Ejercicio 4 (a) Teniendo en cuenta que un orbital 2s tiene nodos radiales cuando el factor polinómico es igual a cero, ubique el nodo radial en términos de a_0/Z . (b) De manera similar, ubique los dos nodos de un orbital 3s.

Ejercicio 5 Halle la distancia mas probable de un electrón 2s al núcleo en un átomo hidrogenoide. en términos de a_0/Z .

Ejercicio 6 ¿A que orbitales puede realizar transiciones radiativas permitidas un electrón 4s?