

Função de Onda

Ela é definida como representante do n estado

$$|n, l, m\rangle$$

na base de posição.

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

Como sempre, os $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. A parte radial é

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} \rho^{l+1} e^{-\rho} F(\rho) = \frac{u(r)}{r}$$

Estado Fundamental

O estado de menor energia (menor energia de ligação) é $n=1$. Para $Z=1$ (hidrogênio)

$$E_1 = -13.6 \text{ eV}$$

$$\text{como } m \geq l+1$$

$$n=1 \Rightarrow \boxed{l=0} \Rightarrow \text{Estado fundamental} \\ \text{é } \Psi_{100}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r) Y_0^0(\theta, \phi)$$

$$R_{10}(r) = \frac{1}{r} \rho e^{-\rho} F(\rho) = \kappa e^{-\kappa r} F(\kappa r)$$

(2)

para obter $F(\rho)$:

$$F(\rho) = \sum_{s=0}^{\infty} a_s \rho^s$$

MAS s_{\max} . $(m=1, l=0)$ $m - l - 1 = 0$

$$\Rightarrow F(\rho) = a_0$$

$$\kappa = \frac{1}{ma} \Rightarrow \kappa = \frac{1}{a} \quad (m=1)$$

$$\Rightarrow \left\{ R_{10}(r) = \frac{a_0}{a} e^{-r/a} \right\}$$

Para obter a_0 , imponhamos

$$\int_0^{\infty} |R_{10}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

$$\Rightarrow \frac{|a_0|^2}{a^2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{a}} r^2 dr = |a_0|^2 a \int_0^{\infty} e^{-2x} x^2 dx$$

$$= |a_0|^2 a \times \frac{1}{4} = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{a_0 = \frac{2}{\sqrt{a}}}$$

Dado que

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

(3)

Temos que

$$\Psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{2}{\sqrt{a^3}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-r/a}$$

ou

$$\Psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$$

Primeiros estados Excitados:

$$n=2 \Rightarrow \begin{cases} l=0 \\ l=1 \rightarrow m=0, \pm 1 \end{cases}$$

} $m^2 = 4$ possíveis estados degenerados

$$E_2 = -\frac{13.6}{4} \text{ eV} = -3.4 \text{ eV}$$

Para obter a função de onda devemos fixar l

$$\Rightarrow \underline{l=0}$$

Máxima potência de ρ é $\rho^{m-l-1} = \rho$

$$\Rightarrow F(\rho) = a_0 + a_1 \rho$$

A relação de recorrência é $(s=0, s+1=1)$

(4)

$$\Rightarrow (s+1)(s+2l+2)a_{s+1} = (2s+2l+2-2m)a_s$$

$$\Rightarrow 2a_1 = (2-4)a_0$$

$$\Rightarrow \boxed{a_1 = -a_0}$$

$$\Rightarrow F(\rho) = a_0(1-\rho)$$

$$\Rightarrow R_{20}(r) = \frac{1}{r} \rho e^{-\rho} a_0(1-\rho) \quad (\text{com } k = \frac{1}{2a})$$

$$\boxed{R_{20}(r) = \frac{a_0}{2a} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}$$

$l=1$ Máxima potência de $F(\rho)$ é ρ^{m-l-1}
 $= \rho^{2-1-1} = \rho^0$

$$\Rightarrow \boxed{F(\rho) = a_0}$$

$$\Rightarrow R_{21}(r) = \frac{1}{r} \rho^2 e^{-\rho} a_0$$

$$\rho = kr = \frac{r}{2a}$$

$$R_{21}(r) = a_0 \frac{r}{4a^2} e^{-r/2a}$$

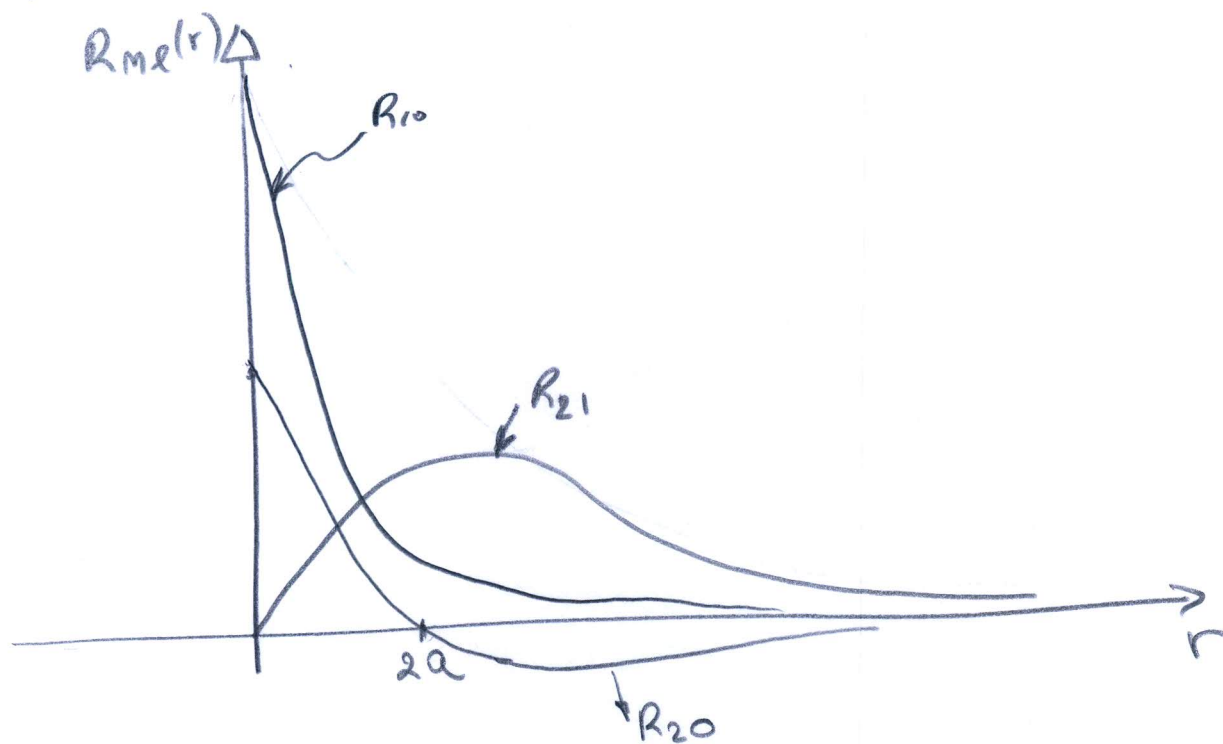
$$\Rightarrow R_{21}(r) = \frac{a_0}{4a^2} r e^{-r/2a}$$

(5)

Nota : Já podemos observar que para $l=0$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{ml}(0) \neq 0 \\ \text{Entanto que para } l \neq 0 \\ R_{ml}(0) = 0 \end{array} \right.$$

Isto é uma reflexão do potencial centrífugo
 $\frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2}$ ser repulsivo



Polinômios de Laguerre

(6)

A solução da equação recursiva pode ser escrita em termos dos polinômios de Laguerre.

$$F(p) = L_{m-l-1}^{2l+1}(2p)$$

onde os $L_q^p(x)$ são os polinômios associados de Laguerre definidos por

$$L_q^p(x) = (-1)^p \left(\frac{d}{dx} \right)^p L_{p+q}^{(x)}$$

onde os polinômios de Laguerre de ordem s é definido por

$$L_s(x) = \frac{e^x}{s!} \left(\frac{d}{dx} \right)^s (e^{-x} x^s)$$

Por exemplo: para obter $R_{20}(p)$ podemos ter

$$R_{20}(p) = p^l e^{-p} L_{m-l-1}^{2l+1}(2p) = e^{-p} L_1'(2p)$$

MAS

7

$$L_1'(x) = (-1) \frac{d}{dx} L_2(x)$$

$$e \quad L_2(x) = \frac{e^{-x}}{2!} \frac{d^2}{dx^2} (e^{-x} x^2)$$

$$\Rightarrow L_2(x) = \frac{1}{2} (x^2 - 4x + 2)$$

$$\Rightarrow L_1'(x) = (-1)(x-2) = 2-x$$

$$\Rightarrow L_1'(2p) = 2 - 2p = 2 \left(1 - \frac{r}{2a}\right)$$

dados que $p = k_2 r$

$$e \quad k_m = \frac{1}{ma} \Rightarrow k_2 = \frac{1}{2a}$$

$$\Rightarrow R_{20} = e^{-p} 2 \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \Rightarrow \text{OK}$$

precisa ser normalizada para

$$\int_0^{\infty} |R_{20}(r)|^2 r^2 dr = 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N = \frac{\sqrt{2}}{2} a^{3/2}$$

MAS ainda

resultar em

$$R_{20}(r) \rightarrow N R_{20}(r)$$

Em geral, as funções de onda de átomos de hidrogênio podem ser escritas como

(8)

$$\Psi_{nlm} = N_{nl} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{r}{na}\right)^l \left[\begin{matrix} 2l+1 \\ (2r/na) \\ m-l-1 \end{matrix} \right] Y_l^m(\theta, \phi)$$

Onde N_{nl} é a normalização.

Para obtê-la usamos / imponemos:

$$\int \Psi_{nlm}^* \Psi_{n'l'm'} r^2 dr d\Omega = \delta_{nm} \delta_{l'l} \delta_{m'm'}$$

Mas devemos lembrar que os harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$ satisfazem:

$$\int \left(Y_l^m(\theta, \phi) \right)^* Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

\Rightarrow precisamos fazer a integral radial.

Usando fue

(9)

$$\int_0^{\infty} e^{-2\rho} \rho^{2l} \left[L_{m+l-1}^{2l+1}(2\rho) \right]^2 \rho^2 d\rho = \frac{2m(m+l)!}{2^{2l}(m-l-1)!}$$

$$\Rightarrow N_{ml} = 2^l \sqrt{\left(\frac{2}{ma}\right)^3 \frac{(m-l-1)!}{2m(m+l)!}}$$

$$\Rightarrow \psi_{mlm} = \sqrt{\left(\frac{2}{ma}\right)^3 \frac{(m-l-1)!}{2m(m+l)!}} e^{-\frac{r}{ma}} \left(\frac{2r}{ma}\right)^l L_{m+l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{ma}\right) Y_l^m(\theta, \phi)$$

Níveis de Energia e o Espectro do Hidrogênio

(10)

Transições entre diferentes níveis de energia resultam da absorção ou emissão de fótons (em geral)

A energia do fóton é então

$$E_\gamma = E_i - E_f = -13.6 \text{ eV} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

Para recuperar E_γ em termos do comprimento de onda λ do fóton usamos

$$E_\gamma = h\nu \quad \text{e} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

tal que

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

onde a constante de Rydberg R é dada por

$$R = \frac{m_e e^4}{4\pi \hbar^3 c} = 1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

As transições ao estado fundamental $n=1$
são a chamada série de Lyman

Tem $\lambda_{\text{Lyman}} \approx 10^{-7} \text{ m}$

ainda no ultra-violeta.

As transições ao primeiro estado excitado $n=2$
tem tipicamente

$\lambda_{\text{Balmer}} \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ m}$

Já na parte visível do espectro. $(3.8 - 7.6) \cdot 10^{-7} \text{ m}$

Esta é a série de Balmer.

Finalmente, para transições ao segundo estado excitado
 $n=3 \Rightarrow$

$\lambda_{\text{Paschen}} \approx 9 \cdot 10^{-7} \text{ m}$

Já no infravermelho. Série de Paschen.