Quantum Chemistry

Corrections 6

1. *Calculate the probability that a hydrogen 1s electron will be found within a distance of $2a_0$ from the nucleus.*

Pour trouver la probabilité qu'un électron, qui se trouve dans un état propre, $\psi(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)$, se situe à une distance du noyau comprise entre 0 et $2a_0$, il suffit de calculer l'intégral

$$p = \int_0^{2a_0}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \left(R(r)Y_l^m(\theta,\varphi)\right)^* \cdot R(r)Y_l^m(\theta,\varphi) \cdot r^2 \sin(\theta)\, dr d\theta d\varphi \,.$$

Comme les harmoniques sphériques sont des fonctions normées

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi^* \psi d\tau = \underbrace{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y^* Y \sin\theta d\theta d\varphi}_{=1} . \int_0^{\infty} R^* R\, r^2 dr \quad \text{avec} \quad d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

pour calculer la probabilité, il suffit de calculer l'intégrale de la partie radiale $\int R_{nl}^*(r) R_{nl}(r) r^2 dr$

$$R_{nl}(r) = -\left[\frac{(n-l-1)!}{2n\left((l+1)!\right)^3}\right]^{1/2} \cdot \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+3/2} r^l \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) \cdot L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

$$R_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

on est en coordonnées sphériques polaires, donc on intègre $\int R^*(r) r^2 R(r) dr$

$$\int_0^{2a_0} R_{10}{}^2 r^2 dr = \frac{1}{2}\left(\frac{2}{a_0}\right)^3 \int_0^{2a_0} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr$$

$$\int x^2 e^{\alpha x} dx = \frac{x^2 e^{\alpha x}}{\alpha} - \frac{2}{\alpha}\int x e^{\alpha x} dx \quad \text{et} \quad \int x e^{\alpha x} dx = \frac{e^{\alpha x}}{\alpha^2}(\alpha x - 1)$$

$$\int x^2 e^{\alpha x} dx = \frac{x^2 e^{\alpha x}}{\alpha} - \frac{2x e^{\alpha x}}{\alpha^2} + \frac{2e^{\alpha x}}{\alpha^3} \quad \text{avec} \quad \alpha = -2/a_0$$

$$\int_0^{2a_0} R_{10}{}^2 r^2 dr = \frac{4}{a_0{}^3}\left[-\frac{a_0 r^2 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right)}{2} - \frac{2\,a_0^2 r \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right)}{4} - \frac{2a_0^3 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right)}{8}\right]_0^{2a_0}$$

$$= \frac{4}{a_0{}^3}\left[-\frac{4a_0^3 e^{-4}}{2} - \frac{2a_0{}^3 e^{-4}}{2} - \frac{a_0^3 e^{-4}}{4} + 0 + \frac{a_0{}^3}{4}\right] = 4\left[-3e^{-4} - \frac{1}{4}e^{-4} + \frac{1}{4}\right] = 0.762$$

2. *Calculate the radius of the sphere that encloses a 50% probability of finding a hydrogen 1s electron. Repeat the calculation for a 90% probability.*

L'équation à résoudre est la même que celle de l'ex. 1 mais avec les limites 0 -> xa_0

$$p = \int_0^{xa_0} R_{10}{}^2 r^2 dr = \frac{4}{a_0{}^3}\left[-\frac{a_0 r^2 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right)}{2} - \frac{2\,a_0^2 r \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right)}{4} - \frac{2a_0^3 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right)}{8}\right]_0^{xa_0}$$

$$= \frac{4}{a_0{}^3}\left[-\frac{x^2 a_0^3 e^{-2x}}{2} - \frac{2xa_0{}^3 e^{-2x}}{2} - \frac{a_0^3 e^{-2x}}{4} + 0 + \frac{a_0{}^3}{4}\right] = \left[-e^{-2x}\left(2x^2 + 2x + 1\right) + 1\right]$$

par itération on trouve,

p= 0.5, x= 1.337 et rayon de la sphère = 1.337 a_0
p= 0.9, x= 2.661 et rayon de la sphère = 2.661 a_0

3. *By evaluating the appropriate integrals, compute $\langle r \rangle$ in the 2s, the 2p, and the 3s states of the hydrogen atom. Compare your results to the general formula:*

$$\langle r_{nl} \rangle = \frac{a_0}{2}\left[3n^2 - l\left(l+1\right)\right]$$

Pour trouver la valeur moyenne de r, $\langle r \rangle$, il faut évaluer l'intégrale suivante,

$$\langle r \rangle = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi^* r \psi d\tau = \underbrace{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y^* Y \sin\theta d\theta d\varphi}_{=1} . \int_0^{\infty} R^* r R r^2 dr \quad \text{avec} \quad d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

car $\psi\left(r,\theta,\varphi\right) = R\left(r\right) Y_l^m\left(\theta,\varphi\right)$ et les parties radiale et angulaire sont normées séparément

Etat 2*s*

il suffit d'évaluer la partie radiale uniquement de la fonction $\psi\left(r,\theta,\varphi\right)=R_{20}\left(r\right)Y_l^m\left(\theta,\varphi\right)$ car la parte anfulaire est normée.

Soit:

$$\langle r\rangle_{20}=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\psi_{20}{}^{*}r\psi_{20}d\tau=\int_0^{\infty}R_{20}{}^{2}r^3dr \quad \text{avec} \quad R_{20}=-\sqrt{\frac{1}{32}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\left(-2!\left(2-r/a_0\right)\right)$$

$$\langle r\rangle=\frac{1}{32}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 4\int_0^{\infty}r^3\left(2-r/a_0\right)^2\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)dr=\frac{1}{32}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 4\int_0^{\infty}r^3\left(4-\frac{4r}{a_0}+\frac{r^2}{a_0^2}\right)\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)dr$$

$$=\frac{1}{8a_0^3}\int_0^{\infty}\left(4r^3-\frac{4r^4}{a_0}+\frac{r^5}{a_0^2}\right)\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)dr$$

On sait que $\int_0^{\infty}x^ne^{-ax}dx=\frac{n!}{a^{n+1}}$, pour n entier et a>0

$$\langle r\rangle=\frac{1}{8a_0^3}\left[4a_0^4\cdot 3!-\frac{4}{a_0}\cdot a_0^5\cdot 4!+\frac{1}{a_0^2}\cdot a_0^6 5!\right]=\frac{1}{8}\left(24a_0-96a_0+120a_0\right)=6a_0$$

avec la formule générale, on obtient la même chose $\langle r\rangle_{2s}=\frac{a_0}{2}\left[3\cdot 2^2-0\cdot\left(0+1\right)\right]=6a_0$

Etat 2p

$$\psi_{2p0}=\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{r}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\cos\theta=\underbrace{\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta}_{Y_0^1}.\underbrace{\frac{1}{\sqrt{24}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/2}re^{-\frac{r}{2a_o}}}_{R_{2,1}}$$

dans $\langle r\rangle=\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\, d\theta\int_0^{\infty}\psi^{*}r^2\cdot r\psi d\tau$ et on évalue les intégrales suivantes (puisque les harmoniques sphériques sont normalisées),

$$\langle r\rangle_{2p0}=\frac{1}{24}\left(\frac{1}{a_0}\right)^5\int_0^{\infty}r^5\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

$$=\frac{1}{24}\left(\frac{1}{a_0}\right)^5\left[5!a_0^6\right]=5a_0$$

la formule générale nous donne, $\langle r\rangle_{2p}=\frac{a_0}{2}\left[3\cdot 2^2-1\cdot\left(1+1\right)\right]=5a_0$

Etat 3s

Comme précedemment on doit calculer :

$$\langle r\rangle_{n0} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\psi_{n0}{}^{*} r\psi_{n0}\, d\tau = \int_0^{\infty} R_{n0}{}^2 r^3 dr \quad \text{avec} \quad R_{30} = \frac{\sqrt{2}}{6}\left(\frac{2}{3a_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)\left(\frac{2r^2}{9a_0{}^2}-\frac{2r}{a_0}+3\right)$$

$$\langle r\rangle_{30} = \frac{1}{18}\left(\frac{2}{3a_0}\right)^3\int_0^{\infty}\exp\left(-\frac{2r}{3a_0}\right)\left(3-\frac{2r}{a_0}+\frac{2r^2}{9a_0{}^2}\right)^2 r^3 dr$$

$$= \frac{4}{243\cdot a_0}\int_0^{\infty}\left(9r^3-\frac{12r^4}{a_0}-\frac{8r^6}{9a_0^3}+\frac{12r^5}{9a_0^2}+\frac{4r^5}{a_0^2}+\frac{4r^7}{81a_0^4}\right)\exp\left(-\frac{2r}{3a_0}\right)dr$$

$$= \frac{4}{243\cdot a_0}\left[\begin{array}{l} 9\dfrac{3!81\cdot a_0^4}{16}-\dfrac{12}{a_0}\cdot\dfrac{4!243\cdot a_0^5}{32}-\dfrac{8}{9a_0^3}\cdot\dfrac{6!2187\cdot a_0^7}{128} \\ +\dfrac{12}{9a_0^2}\cdot\dfrac{5!729\cdot a_0^6}{64}+\dfrac{4}{a_0^2}\cdot\dfrac{5!729a_0^6}{64}+\dfrac{4}{81a_0^4}\cdot\dfrac{7!6561\cdot a_0^8}{256}\end{array}\right]$$

$$= \frac{27}{2}a_0$$

La formule générale donne $\langle r\rangle_{3s} = \frac{a_0}{2}\left[3\cdot 3^2 - 0\cdot(0+1)\right] = \frac{27}{2}a_0$