

Exercices de TD

L'exercice I est un complément du cours: il permet de montrer que l'étude de deux particules interagissantes dans un potentiel central $V(r)$ (avec $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$) se ramène à celle d'une particule unique (fictive) plongée dans le potentiel $V(r)$.

Exercice I : Séparation des variables dans le problème à deux corps. Déplacement isotopique (non-corrigé en séance)

On considère deux particules de masses m_1 et m_2 repérées par les vecteurs \vec{r}_1 et \vec{r}_2 . Leurs impulsions sont notées \vec{p}_1 et \vec{p}_2 . Les deux particules interagissent via le potentiel $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$.

1. Donner l'expression de l'opérateur Hamiltonien \hat{H} pour ce système de deux particules, en fonction des opérateurs $\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{p}_1$ et \hat{p}_2 .
2. On introduit les opérateurs position relative \hat{r} et centre de masse \hat{R}

$$\hat{r} = \hat{r}_1 - \hat{r}_2 \quad ; \quad \hat{R} = \frac{m_1 \hat{r}_1 + m_2 \hat{r}_2}{m_1 + m_2},$$

ainsi que les opérateurs impulsion relative et impulsion totale:

$$\hat{p} = \frac{m_2 \hat{p}_1 - m_1 \hat{p}_2}{m_1 + m_2} \quad ; \quad \hat{P} = \hat{p}_1 + \hat{p}_2.$$

Quelles sont les relations de commutation entre les opérateurs $\hat{r}, \hat{R}, \hat{p}$ et \hat{P} ?

3. Montrer que l'on peut mettre l'opérateur Hamiltonien sous la forme de la somme $\hat{H} = \hat{H}_{\text{cdm}} + \hat{H}_{\text{rel}}$ où \hat{H}_{cdm} agit sur les fonctions des opérateurs du centre de masse uniquement (\hat{P}, \hat{R}) et \hat{H}_{rel} sur celles du mouvement relatif (\hat{p}, \hat{r}). Quelles sont les masses M et μ associées respectivement au mouvement du centre de masse et au mouvement relatif ?
4. Dédire de ce qui précède que l'on peut chercher les états stationnaires du système sous la forme d'un produit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{R})\phi(\vec{r}).$$

Ecrire les équations aux dérivées partielles vérifiées par ϕ et ψ . Donner des solutions de l'équation satisfaite par $\psi(\vec{R})$.

5. *Application: déplacement isotopique.* On rappelle que l'énergie du niveau n de l'atome d'hydrogène sans corrections relativistes est donnée par $E_n = -\frac{E_i}{n^2}$ où $E_i \equiv \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$ est l'énergie d'ionisation (en Rydberg). On donne $m_e/m_p \approx 1/1800$.

Une lampe contenant de l'hydrogène atomique sous forme de vapeur contient souvent une proportion non négligeable de deutérium (isotope de l'hydrogène possédant un neutron). Comment cela va-t-il se traduire lors d'une étude du spectre d'émission ? Déterminer le déplacement d'énergie du niveau n du deutérium par rapport à l'hydrogène.

L'exercice II établit le théorème du viriel (dont on se resservira par la suite) qui relie entre elles les valeurs moyennes (sur un état propre de H) de l'énergie cinétique et potentielle.

Exercice II : Théorème du viriel (non-corrigé en séance)

1. Soit $|\Psi\rangle$ un état propre normé de l'opérateur hermitique \hat{H} , de valeur propre E . Montrer que, quel que soit l'opérateur \hat{A} , on a : $\langle\Psi|[\hat{A}, \hat{H}]|\Psi\rangle = 0$.

Dans la suite, on pourra utiliser les relations de commutation suivantes :

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar \mathbb{I} \quad (1)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (2)$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \quad (3)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \quad (4)$$

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 \quad (5)$$

2. Montrer¹ que $[\hat{p}_x, V(\hat{x})] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} \mathbb{I}$, où $V(\hat{x})$ est une fonction quelconque de l'opérateur position \hat{x} et $\hat{p}_x \leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ est l'opérateur quantité de mouvement, conjugué à \hat{x} . Montrer également que $[\hat{x}, \hat{p}_x^n] = i\hbar n \hat{p}_x^{n-1}$, où n est un entier.²
3. On considère à présent un système de N particules. L'énergie potentielle de ce système est une fonction à $3N$ composantes, dépendant des N vecteurs positions \vec{r}_i , $i = 1 \dots N$, $V \equiv V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. L'opérateur Hamiltonien de ce système s'écrit alors

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Montrer que $[\hat{r}_i \cdot \hat{p}_i, \hat{H}] = 2 i\hbar \hat{T}_i - i\hbar \hat{r}_i \cdot \nabla_i V \mathbb{I}$, avec $\hat{T}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i}$.

4. En déduire que $2\langle\hat{T}\rangle = \langle\sum_{i=1}^N \hat{r}_i \cdot \nabla_i V\rangle \mathbb{I}$ (théorème du viriel), où $\hat{T} = \sum_{i=1}^N \hat{T}_i$ est l'opérateur énergie cinétique total et la valeur moyenne $\langle\rangle$ est prise sur une fonction d'onde propre, $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, d'énergie E du système.
5. Si l'énergie potentielle V est une fonction homogène de degré n , c'est-à-dire si V vérifie $V(a\vec{r}_1, \dots, a\vec{r}_N) = a^n V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ (cas du potentiel harmonique, du potentiel électrostatique, ...), montrer³ que le théorème du viriel devient⁴

$$2\langle\hat{T}\rangle = n\langle V\rangle$$

¹On montrera pour cela que quel que soit l'état $|\Psi\rangle$, $\langle x|[\hat{p}_x, V(\hat{x})]|\Psi\rangle = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} \Psi(x)$.

²On pourra montrer de façon plus générale que $[\hat{x}, F(\hat{p}_x)] = i\hbar \frac{\partial F}{\partial p_x} \mathbb{I}$, où $F(\hat{p}_x)$ est une fonction quelconque de l'opérateur \hat{p}_x .

³On pourra s'aider de l'identité d'Euler: $\sum_{i=1}^N x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}(x) = n f(x)$.

⁴Le potentiel harmonique correspond à $n = 2$, soit $\langle\hat{T}\rangle = \langle V\rangle$, le potentiel électrostatique correspond à $n = -1$, soit $2\langle\hat{T}\rangle = -\langle V\rangle$.

On s'intéresse dans l'exercice III (respectivement IV) à l'effet d'un champ magnétique (resp. électrique) uniforme sur les niveaux d'énergie, dans le cas le plus simple possible (niveaux s de l'hydrogène). Le but sera aussi de i) revoir la théorie des perturbations, ii) d'introduire et d'utiliser les propriétés des harmoniques sphériques.

Exercice III : Effet Zeeman de l'atome d'hydrogène

On étudie un atome d'hydrogène plongé dans un champ magnétique uniforme \vec{B} . On cherche à déterminer les déplacements des niveaux d'énergie dus à \vec{B} . On considérera l'hamiltonien pour une particule sans spin. On négligera également l'effet d'entraînement du noyau.

1. (non-corrige en séance) Montrer que l'un des potentiels vecteur possibles pour \vec{B} est $\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}$. Ce choix correspond à ce que l'on appelle choix de la *jauge symétrique*. Par la suite on choisira l'axe de quantification (Oz) porté par \vec{B} , soit $\vec{B} = B \vec{e}_z$.

2. Montrer que l'hamiltonien total de l'atome d'hydrogène plongé dans le champ \vec{B} peut s'écrire comme la somme de l'hamiltonien non perturbé $\hat{H}^{(0)}$ et de deux termes $\hat{H}^{(1)}$ et $\hat{H}^{(2)}$, respectivement du premier et du second "ordre" en B . On introduira le magnéton de Bohr, $\mu_B \equiv \frac{q\hbar}{2m_e}$. Montrer que μ_B est homogène à un moment magnétique.

3. Donner un ordre de grandeur des déplacements en fréquence dues à $\hat{H}^{(1)}$ et à $\hat{H}^{(2)}$. Les comparer entre eux ainsi qu'à la fréquence de transition de l'état fondamental vers le premier état excité. On donne :

$$\mu_B = -9,274 \cdot 10^{-24} \text{ joule/tesla}, \quad 1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ joule}, \quad \frac{1\text{eV}}{h} = 2,417 \cdot 10^{14} \text{ Hz},$$

$$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}, \quad q = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb}, \quad \hbar = 1.055 \cdot 10^{-34} \text{ joule seconde}.$$

4. Montrer, en utilisant la théorie des perturbations, que la correction à l'énergie de l'état fondamental $|1s\rangle$, calculée au premier ordre en B , est nulle. Déterminer la correction à l'énergie de l'état $|1s\rangle$ au deuxième ordre en B . On l'exprimera en fonction de $\langle 1s|\hat{r}^2|1s\rangle$.
5. Déterminer la correction à l'énergie de l'état excité $|2p\rangle$ au premier ordre en B en utilisant la théorie des perturbations pour un état dégénéré. Que se passe-t-il si le champ \vec{B} est orienté suivant l'axe (Ox) ?

Exercice IV : Effet Stark de l'atome d'hydrogène

L'effet Stark se manifeste quand on plonge un atome dans un champ électrique. Il se traduit par une levée de dégénérescence (ou juste un déplacement) des niveaux d'énergie de l'atome. Dans cet exercice nous allons étudier l'effet Stark sur les niveaux $n = 1$ et $n = 2$ de l'atome d'hydrogène. Pour cela, nous allons utiliser la théorie des perturbations stationnaires.

1. Donner l'expression de l'opérateur hamiltonien \hat{H}_0 de l'atome d'hydrogène non perturbé. On néglige l'effet d'entraînement du noyau et le spin de l'électron.

On note $|nlm\rangle$ les états propres de \hat{H}_0 et ε_n leurs énergies propres associées. Les fonctions propres se mettent sous la forme factorisée suivante :

$$\langle \vec{r}|nlm\rangle = \phi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (6)$$

Rappeler l'expression des énergies propres ε_n . Expliquer pourquoi elles ne dépendent ni de m , ni de ℓ .

2. Effet Stark sur le niveau $n = 1$ (niveau $1s$). Calcul de la susceptibilité électrique.

On considère un champ électrique statique uniforme \vec{E} parallèle à (Oz) . L'hamiltonien Stark, qui décrit l'énergie d'interaction du moment dipolaire électrique de l'atome avec le champ \vec{E} , s'écrit :

$$\widehat{W}_s = -q \vec{E} \cdot \hat{\vec{r}} = -q E \hat{z}, \quad (7)$$

où q est la charge de l'électron. On a toujours $W_s \ll H_0$ quelle que soit l'intensité des champs \vec{E} que l'on sait réaliser en laboratoire.

- En utilisant la théorie des perturbations (au 1er ordre), montrer qu'il n'y a pas d'effet Stark linéaire en E sur l'énergie du niveau $1s$.
- En utilisant la théorie des perturbations (au second ordre), montrer que le déplacement en énergie du niveau $1s$ est quadratique en E et qu'il est négatif (niveau fondamental abaissé).
- Exprimer $|\psi_0\rangle$, l'état fondamental perturbé au 1er ordre de la théorie des perturbations.
- Calculer le moment dipolaire induit, c'est-à-dire la valeur moyenne au 1er ordre en E du moment dipolaire $q\vec{r}$ dans l'état fondamental perturbé $|\psi_0\rangle$.
- En utilisant les relations d'orthogonalité des harmoniques sphériques, montrer que $\langle\psi_0|q\hat{x}|\psi_0\rangle = \langle\psi_0|q\hat{y}|\psi_0\rangle = 0$, si bien que le moment dipolaire induit est parallèle au champ électrique appliqué.
- En déduire que la susceptibilité électrique linéaire, i.e., le coefficient de proportionnalité entre le moment dipolaire induit et le champ électrique, s'écrit pour l'état $1s$:

$$\chi = -2q^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n10|\hat{z}|100\rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_n} \quad (8)$$

- Justifier que l'équation (8) peut se ré-écrire

$$\chi = -2q^2 \sum_{n=1}^{+\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{|\langle nlm|\hat{z}|100\rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_n}$$

- Proposer une borne inférieure et supérieure du terme $\frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_n}$
- En déduire un encadrement numérique des valeurs de χ . Quelle approximation a-t-on fait dans l'équation (8)? On donne $\chi^{exp} = 6.67 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3$.

3. Effet Stark sur le niveau $n = 2$: (non traité en séance)

On considère le sous-espace sous-tendu par les quatre états correspondant à $n = 2$. L'effet Stark sur le niveau $n = 2$ s'obtient en diagonalisant la matrice de W_s dans la base de cet espace restreint.

- Donner les quatre états du sous-espace considéré.

- (b) Ecrire la matrice de W_s dans la base de ce sous-espace. On montrera que seuls deux éléments de matrice sont non-nuls, qu'ils sont réels et qu'ils peuvent se mettre sous la forme γE , où γ est une constante réelle qu'on ne calculera pas.
- (c) Diagonaliser la matrice. On donnera les états propres ainsi que les corrections à l'énergie ε_2 correspondantes. On remarquera que la dégénérescence du niveau $n = 2$ est partiellement levée et que les déplacements énergétiques sont linéaires et non plus quadratiques en E comme dans le cas du niveau 1s.

Quelques rappels

- On rappelle que les états $|100\rangle$ et $|200\rangle$ de l'atome d'hydrogène sont pairs et que les états $|21m\rangle$ sont impairs.
- Pour une perturbation \hat{W} d'un hamiltonien \hat{H}_0 , la correction du 1er ordre au vecteur propre $|\phi_n\rangle$ de \hat{H}_0 est une superposition linéaire de tous les états non-perturbés autres que $|\phi_n\rangle$. Le vecteur propre de $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$ s'écrit ainsi (au 1er ordre) :

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \phi_p^i | \hat{W} | \phi_n \rangle}{\varepsilon_n^0 - \varepsilon_p^0} |\phi_p^i\rangle + \dots, \quad (9)$$

où $\hat{H}_0 |\phi_p^i\rangle = \varepsilon_p^0 |\phi_p^i\rangle$. L'indice p permet de repérer les énergies non-perturbées ε_p^0 et l'indice supplémentaire i , de dissocier les états propres correspondant à une énergie propre ε_p^0 dégénérée.

- On donne l'expression des quatre premières harmoniques sphériques,

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (10)$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (11)$$

$$Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (12)$$

la propriété,

$$Y_\ell^{m*}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_\ell^{-m}(\theta, \varphi) \quad (13)$$

et la relation d'orthonormalisation des harmoniques sphériques,

$$\int Y_\ell^{m*}(\theta, \varphi) Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}, \quad (14)$$

où $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$.

On s'intéresse dans les exercices V et VI à un système à deux électrons, l'atome d'hélium. On cherche d'abord (exercice V) à obtenir l'énergie du niveau fondamental dans le cadre de 3 approches différentes (électrons indépendants, théorie des perturbations, méthode variationnelle) puis à comparer les valeurs obtenues à celle mesurée expérimentalement. Le but sera d'évaluer l'importance de l'interaction électron-électron et de mettre en évidence (exercice VI) l'existence d'une interaction dite d'échange (purement quantique). Par ailleurs, ces exercices introduisent les notions de déterminants de Slater (états propres des électrons indépendants) et d'états multiplets (singulet, triplet, ...) vis-à-vis de l'opérateur de spin total.

Exercice V : Etat fondamental de l'atome d'hélium

L'atome d'hélium est constitué d'un noyau de charge $+Z|q_e|$ et de deux électrons. On prendra comme unité d'énergie, le Rydberg :

$$Ry \equiv \frac{e^2}{2a_0} = 13,6 \text{ eV} \quad \text{avec} \quad a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,52917 \text{ \AA}.$$

Dans toute la suite, on notera $\phi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \phi \rangle$ et $\phi^*(\mathbf{r}) = \langle \phi | \mathbf{r} \rangle$.

1. Ecrire l'hamiltonien d'un atome d'hélium. On notera \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 les impulsions des deux électrons, \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 leurs vecteurs positions et Z la charge nucléaire du noyau.
2. Approximation 1 : modèle des électrons indépendants.

Dans un premier temps, on néglige le terme d'interaction de répulsion entre les électrons dans l'hamiltonien total.

- (a) En supposant pour l'instant que les électrons sont discernables, montrer que les états $|\chi_{1s}^\uparrow\rangle^{(1)} \otimes |\chi_{1s}^\downarrow\rangle^{(2)}$ et $|\chi_{1s}^\downarrow\rangle^{(1)} \otimes |\chi_{1s}^\uparrow\rangle^{(2)}$ sont des vecteurs propres (dégénérés) de l'hamiltonien. $|\chi_{1s}^{\uparrow,\downarrow}\rangle^{(i)}$ désigne une spin-orbitale hydrogénoïde ($Z = 2$) de type 1s (état de plus basse énergie) et s'écrit $|\phi_{1s}\rangle^{(i)} \otimes |\uparrow\rangle^{(i)}$ ou $|\phi_{1s}\rangle^{(i)} \otimes |\downarrow\rangle^{(i)}$ avec $|\phi_{1s}\rangle^{(i)}$ sa partie d'espace.
- (b) Quelle est la valeur propre de l'opérateur \hat{P}_{12} associée à l'état $|\psi\rangle$ décrivant les deux électrons indiscernables (quelle propriété doit vérifier l'état d'un système de deux électrons indiscernables)? Ecrire le seul déterminant de Slater possible associé aux spin-orbitales précédentes.
- (c) Montrer que l'énergie de l'atome d'hélium est $E = 2E_{1s}$, où $E_{1s} \equiv \langle \phi_{1s} | H | \phi_{1s} \rangle$ est la valeur moyenne de l'hamiltonien d'un atome à un électron sur l'état $|1s\rangle$. Comparer E à la valeur expérimentale $E_{\text{exp}} = -5,804 \text{ Ry}$. L'approximation faite est-elle satisfaisante ?

3. Approximation 2 : méthode perturbative.

Le terme de répulsion électronique $\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ est ici considéré comme un terme perturbatif. Par ailleurs, la partie d'espace de la fonction d'onde $\phi_{1s}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \phi_{1s} \rangle$ est, par analogie avec l'atome d'hydrogène :

$$\phi_{1s}(\mathbf{r}) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp \left(-Z \frac{|\mathbf{r}|}{a_0} \right)$$

- (a) Vérifier que cette fonction est normée.
- (b) Calculer $\langle DS | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | DS \rangle$ où $|DS\rangle$ est l'état de la question 2b. Montrer que l'énergie de l'atome d'hélium dans son état fondamental est donnée en Ry par :

$$E = -2Z^2 + C Z$$

où C est une constante définie par $C = \frac{1}{16\pi^2} \iint \frac{e^{-x} e^{-x'}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x d^3x'$.

(c) Montrer que $C = 5/4$. Comparer la valeur de l'énergie ainsi calculée avec celle obtenue dans le modèle des électrons indépendants et à la valeur expérimentale.

Astuce de calcul : Pour calculer la constante C , on pourra utiliser l'analogie avec les potentiels électrostatiques créés par une distribution de charge sphérique. On pourra alors avoir besoin des intégrales suivantes :

$$\begin{aligned}\int e^{-x} dx &= -e^{-x} \\ \int x e^{-x} dx &= -e^{-x}(x+1) \\ \int x^2 e^{-x} dx &= -e^{-x}(x^2 + 2x + 2) \\ \int_0^\infty x^n e^{-x} dx &= n!\end{aligned}$$

4. Approximation 3 : méthode variationnelle.

On peut raffiner le calcul précédent en introduisant une charge nucléaire effective $Z_{\text{eff}} < Z$. En effet, du fait de la présence de deux électrons autour du noyau, il existe un écrantage de la charge $+Ze$ "ressentie" par chaque électron du fait de la présence de l'autre électron, i.e. chaque électron ne ressent pas $+Ze$ mais une charge inférieure. Une fonction qui représente cet effet peut s'écrire

$$\phi_{1s}^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{Z_{\text{eff}}^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \exp\left(-Z_{\text{eff}} \frac{|\mathbf{r}|}{a_0}\right).$$

(a) Préliminaire. Montrer que pour tout ket $|\psi\rangle$ normé ($\langle\psi|\psi\rangle = 1$)

$$\langle\psi|H|\psi\rangle \geq \langle g|H|g\rangle,$$

où $|g\rangle$ représente l'état fondamental du système dont l'hamiltonien est H .

(b) Montrer que la valeur moyenne de l'hamiltonien de l'atome d'hélium sur un état singulet construit à partir de $\phi_{1s}^{\text{eff}}(\mathbf{r})$ est donnée en Ry par :

$$E(Z_{\text{eff}}) = \langle\phi_{1s}^{\text{eff}}\phi_{1s}^{\text{eff}}|H|\phi_{1s}^{\text{eff}}\phi_{1s}^{\text{eff}}\rangle = 2 Z_{\text{eff}}^2 - 4 Z_{\text{eff}}Z + \frac{5}{4} Z_{\text{eff}}.$$

Astuce : on pourra utiliser le théorème du viriel pour évaluer les différentes intégrales.

(c) Trouver la valeur de Z_{eff} qui permet d'obtenir la valeur minimale de $E(Z_{\text{eff}})$. Commenter la valeur de $E(Z_{\text{eff}})$ en la comparant aux résultats obtenus précédemment.

Exercice VI : Premier état excité de l'atome d'hélium

Les états excités de l'atome d'hélium peuvent être obtenus de la même manière que celle employée pour l'état fondamental. On se place tout d'abord dans l'approximation du modèle d'électrons indépendants où l'on néglige le terme d'interaction de répulsion entre électrons dans l'hamiltonien total. Puis, on applique la méthode des perturbations dans laquelle le terme d'interaction entre les électrons représente l'élément de perturbation.

1. Approximation 1 : modèle des électrons indépendants

Par analogie avec l'atome d'hydrogène, dans l'approximation des électrons indépendants, le premier état excité de l'hélium a un électron dans l'état 1s et un électron dans l'état 2s. Les fonctions $\phi_{1s}(\mathbf{r})$ et $\phi_{2s}(\mathbf{r})$ sont respectivement les parties d'espace de la fonction d'onde à une particule de l'état 1s et du premier état excité 2s. Ces fonctions d'onde sont normalisées et orthogonales. On notera E_{1s} et E_{2s} les énergies propres de ces deux états : $E_{1s} = \langle \phi_{1s} | H | \phi_{1s} \rangle$, $E_{2s} = \langle \phi_{2s} | H | \phi_{2s} \rangle$.

- Ecrire les quatre déterminants de Slater qui ont un électron dans l'état 1s et un électron dans l'état 2s. Montrer qu'ils sont vecteurs propres de l'hamiltonien. Donner les énergies propres correspondantes en fonction de E_{1s} et E_{2s} .
- Lesquels de ces quatre déterminants sont des vecteurs propres de l'opérateur de spin $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)^2$ et de S_z ? Quelles sont leurs valeurs propres associées ?
- Construire les combinaisons linéaires des déterminants de Slater qui sont des fonctions d'onde normalisées vecteurs propres de \mathbf{S}^2 et de S_z . Montrer qu'elles correspondent à un état singulet et à un état triplet.

2. Approximation 2 : méthode perturbative

Comme dans l'exercice I, le terme de répulsion électronique $\frac{e^2}{|\mathbf{r}_{12}|}$ est considéré comme un terme perturbatif.

- En utilisant la théorie des perturbations pour des états dégénérés, calculer les corrections aux énergies au premier ordre par rapport à la répulsion coulombienne. Montrer que les corrections obtenues mènent à l'énergie de l'état singulet⁵

$$E_{s2} = E_{1s} + E_{2s} + J + K$$

et à l'énergie de l'état triplet

$$E_{t1} = E_{1s} + E_{2s} + J - K,$$

où J est l'intégrale coulombienne et K est l'intégrale d'échange définies par

$$J = e^2 \iint n_{1s}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|} n_{2s}(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2,$$

$$K = e^2 \iint \phi_{1s}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{2s}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|} \phi_{2s}^*(\mathbf{r}_2) \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2,$$

avec $n_{1s}(\mathbf{r}) \equiv \phi_{1s}^*(\mathbf{r})\phi_{1s}(\mathbf{r})$ et $n_{2s}(\mathbf{r}) \equiv \phi_{2s}^*(\mathbf{r})\phi_{2s}(\mathbf{r})$.

- Montrer que $J > 0$ et $K > 0$. Commenter.

⁵ E_{s1} désigne l'énergie de l'état singulet fondamental (voir les notations adoptées en cours).

Dans les exercices VII à X (et uniquement ceux-ci), on s'intéresse aux effets dits relativistes (en fait au couplage spin-orbite de l'électron) sur les niveaux d'énergie (structure fine). Ces effets sont faibles (et ne seront pas considérés par la suite, exercices XI à XIII sur les molécules) mais sont néanmoins visibles expérimentalement et important conceptuellement (Cf physique des particules: structure hyper-fine du noyau). Techniquement, on fera appel aux sommations de moments cinétiques et on sera amené à utiliser les règles de Hund.

Exercice VII : Couplage spin-orbite du niveau 2p de l'atome d'hydrogène

On considère l'atome d'hydrogène. Dans le référentiel propre de l'électron, il existe un champ magnétique relié au champ électrique \mathbf{E}_{labo} par

$$\mathbf{B} = -\frac{\mathbf{v} \times \mathbf{E}_{\text{labo}}}{c^2} + o\left(\frac{v^2}{c^2}\right),$$

où \mathbf{E}_{labo} est le champ électrique dû au noyau.

1. On rappelle que le couplage du spin avec le champ magnétique est décrit par l'hamiltonien d'interaction $-2 \frac{q_e}{2m_e} \mathbf{s} \cdot \mathbf{B}$. Montrer que l'on peut récrire ce terme sous la forme :

$$W = \frac{q_e}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \text{ où } V(r) \text{ est le potentiel central dû au noyau et dont dérive } \mathbf{E}_{\text{labo}}.$$

Il faut en outre tenir compte du fait que le référentiel propre n'est pas en simple translation rectiligne uniforme dans le référentiel du laboratoire. Si l'on tient compte du mouvement de rotation qu'il subit, W doit être multiplié par un facteur 1/2 (précession de THOMAS). On obtient l'hamiltonien de couplage spin-orbite:

$$H_{\text{s.o.}} = \frac{1}{2} \frac{q_e}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (15)$$

2. Comparer l'ordre de grandeur de $H_{\text{s.o.}}$ à celui de l'hamiltonien non relativiste H_0 . On rappelle que la constante de structure fine s'écrit

$$\alpha = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137},$$

et que

$$1 \text{ Ry} = \frac{e^4 m_e}{2\hbar^2}, a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}.$$

3. La partie radiale des éléments de matrice de $H_{\text{s.o.}}$ se factorise et s'appelle, ici, ξ_{2p} . Exprimer sa valeur en Rydberg en fonction de la constante α .

On rappelle que la partie radiale de la fonction d'onde du niveau 2p a pour expression

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{24a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp(-r/2a_0).$$

On donne

$$\int_0^\infty r^k e^{-pr/a_0} dr = k! \left(\frac{a_0}{p}\right)^{k+1}.$$

4. En déduire les déplacements d'énergie du niveau 2p dûs au couplage spin-orbite.

Exercice VIII : Atomes relativistes

On considère un atome de configuration électronique $L = 1; S = \frac{1}{2}$

1. Combien cela fait-il d'états ? Écrire en notation spectroscopique les niveaux d'énergie relativistes ayant cette configuration.
2. Écrire les vecteurs propres relativistes de H , J^2 et J_z en fonction des vecteurs propres de (L^2, L_z) et de (S^2, S_z) .

Exercice IX : Termes spectroscopiques

Donner les termes spectroscopiques ^{2S+1}L possibles pour les configurations électroniques p^2 et d^2 . Quels sont les termes spectroscopiques ^{2S+1}L de d^8 ?

Remarquer qu'effectivement, dans le cas général, p^n et p^{6-n} ou d^n et d^{10-n} ont les mêmes termes spectroscopiques.

Exercice X : Règles de Hund – état électronique fondamental des atomes

1. Quel est le terme spectroscopique de l'état fondamental des atomes de H à Ne ?
2. Quel est le terme spectroscopique de l'état électronique fondamental du chrome ($Cr: [Ar]4s^13d^5$) et du fer ($Fe: [Ar]4s^23d^6$) ?

De l'atome à la molécule. On s'intéresse à présent à la molécule la plus simple qui soit, H_2^+ . On touche du doigt avec cet exercice l'origine de la liaison chimique. Techniquement, on utilise la méthode dite LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) dont les résultats seront comparés aux résultats exacts.

Exercice XI : Ion moléculaire H_2^+

L'objectif de cet exercice est de caractériser l'état fondamental de l'ion moléculaire H_2^+ . Pour ce faire, on se place dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer.

On se limite à un espace de Hilbert de dimension finie qui a comme base (non orthogonale) les états fondamentaux $|1s\rangle$ des deux atomes d'hydrogène isolés (d'énergie E_{1s}). On notera ces états $|1s_A\rangle$ pour l'atome H_A et $|1s_B\rangle$ pour l'atome H_B . Les états $|1s_A\rangle$ et $|1s_B\rangle$ sont normalisés. On appelle $\langle 1s_A | 1s_B \rangle = S(d)$, l'intégrale de recouvrement entre les orbitales, où d est la distance entre les deux noyaux H_A et H_B . Soit respectivement \vec{r} , \vec{R}_A et \vec{R}_B les vecteurs positions de l'électron et des deux noyaux.

1. Donner l'expression de l'hamiltonien moléculaire électronique, H , de la molécule H_2^+ (dans l'approximation de Born-Oppenheimer).
2. En utilisant le principe variationnel, montrer que le ket d'essai $|E\rangle = a|1s_A\rangle + b|1s_B\rangle$ vérifie le système d'équations aux valeurs propres généralisées :

$$\begin{cases} \langle 1s_A | H | E \rangle = E \langle 1s_A | E \rangle \\ \langle 1s_B | H | E \rangle = E \langle 1s_B | E \rangle, \end{cases} \quad (16)$$

où $E = \langle E|H|E \rangle$. Récrire (16) sous la forme d'un système d'équations linéaires et homogènes en fonction de S et des éléments de matrice de l'hamiltonien : $H_{IJ} = \langle 1s_I|H|1s_J \rangle$, avec $I, J=A, B$.

3. Discussion sur les éléments de matrice de H et sur S .

(a) Expliquer pourquoi on doit avoir $H_{AA} = H_{BB}$. Dans la suite on posera $H_{AA} = -E_0(d)$. Montrer que

$$-E_0(d) = E_{1s} + \frac{e^2}{d} - C, \quad (17)$$

où C , appelée intégrale de Coulomb, s'écrit

$$C = \int d^3r \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} [\phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A)]^2.$$

En passant en coordonnées elliptiques, on peut calculer analytiquement l'intégrale de Coulomb, qui vaut en fonction de la distance réduite $d' = d/a_0$ et en Ry :

$$C = \frac{2}{d'} [1 - e^{-2d'} (1 + d')]. \quad (18)$$

Que devient $-E_0(d)$ quand $d \rightarrow +\infty$? Représenter les variations de $-E_0$ en fonction de d' . Peuvent-elles expliquer la liaison chimique dans H_2^+ ?

(b) Montrer que $H_{AB} = H_{BA}$. Dans la suite on posera $H_{AB} = -t(d)$, qu'on appelle amplitude de saut. Montrer que

$$-t(d) = (E_{1s} + \frac{e^2}{d})S(d) - A \quad (19)$$

où A , appelée intégrale de résonance (ou intégrale de saut), est donnée par

$$A = \int d^3r \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B).$$

et vaut, en fonction de d' et en unité Ry, $A = 2e^{-d'}(1 + d')$.

(c) Que devient l'intégrale de recouvrement $S(d)$ quand $d \rightarrow +\infty$ et quand $d \rightarrow 0$? On peut calculer analytiquement $S(d)$ en utilisant les coordonnées elliptiques. On montre alors que :

$$S = e^{-d'} (1 + d' + \frac{1}{3}d'^2). \quad (20)$$

Donner l'allure de la courbe $S(d)$.

(d) Représenter les variations de $-t$ en fonction de d' . Commenter.

4. Ré-exprimer le système d'équations linéaires obtenu à la question 2 en fonction de $E_0(d)$, $t(d)$ et $S(d)$. Le résoudre.
5. Représenter qualitativement l'allure des fonctions d'onde propres du système sur l'axe (AB) .
6. Que deviennent l'énergie électronique et la fonction d'onde de l'état fondamental (état liant) dans la limite $d \rightarrow 0$? Ce résultat vous paraît-il correct ?

Retour sur un problème à n électrons. Outre le traitement perturbatif de l'hamiltonien des électrons indépendants (déjà vu avec l'hélium), on cherchera à exploiter toutes les symétries possibles du système (une démarche très générale en physique) afin de simplifier le problème.

Exercice XII : Molécule d'hydrogène H_2

Dans le cas d'une molécule possédant deux protons et deux électrons, l'opérateur hamiltonien électronique s'écrit $H = H^{(1)} + H^{(2)} + H^{(1,2)}$, où

$$H^{(1)} = -E_0 [|A\rangle^{(1)}\langle A|^{(1)} + |B\rangle^{(1)}\langle B|^{(1)}] - t [|A\rangle^{(1)}\langle B|^{(1)} + |B\rangle^{(1)}\langle A|^{(1)}]$$

$$H^{(2)} = -E_0 [|A\rangle^{(2)}\langle A|^{(2)} + |B\rangle^{(2)}\langle B|^{(2)}] - t [|A\rangle^{(2)}\langle B|^{(2)} + |B\rangle^{(2)}\langle A|^{(2)}]$$

$$H^{(1,2)} = U [|A\rangle^{(1)}\langle A|^{(1)}|A\rangle^{(2)}\langle A|^{(2)} + |B\rangle^{(1)}\langle B|^{(1)}|B\rangle^{(2)}\langle B|^{(2)}]$$

E_0 et t ont la même signification que dans l'exercice I, U est l'énergie d'interaction lorsque les deux électrons sont placés autour du même proton, $|A\rangle$ et $|B\rangle$ sont les états associés à chaque atome d'hydrogène pris isolément (par exemple $|1s_A\rangle$ et $|1s_B\rangle$ comme dans l'exercice précédent). Les indices (1) et (2) représentent le numéro de chaque électron. On négligera le recouvrement entre les deux sites, i.e. $\langle A|B\rangle \approx 0$. Les états $|A\rangle$ et $|B\rangle$ sont normés.

1. L'hamiltonien commute-t-il avec \mathbf{S} ?
2. Donner la dimension de l'espace de Hilbert associé aux deux électrons.
3. Déterminer les valeurs propres et vecteurs propres de l'hamiltonien quand on néglige l'interaction électron-électron ($U = 0$). Pour cela, on construira les déterminants de Slater vecteurs propres de l'hamiltonien (avec $U = 0$).
4. Construire les combinaisons linéaires de déterminants de Slater qui sont les vecteurs propres communs des opérateurs \mathbf{S}^2 , S_z et H (avec $U = 0$).
5. On considère l'opérateur P_{AB} qui échange le site $|A\rangle$ avec le site $|B\rangle$. Quelles sont les valeurs propres possibles de cet opérateur ? P_{AB} commute-t-il avec l'opérateur hamiltonien (quand $U = 0$ et quand $U \neq 0$) ? Peut-on choisir les vecteurs propres de l'hamiltonien (quand $U = 0$ et quand $U \neq 0$) comme vecteurs propres de l'opérateur P_{AB} ? Montrer que les vecteurs propres obtenus à la question 4. vérifient cette propriété.
6. Cas $U > 0$: dans l'espace de Hilbert à deux électrons, écrire la matrice associée à l'hamiltonien en utilisant comme base les vecteurs propres obtenus dans la question 4. Les symétries discutées dans les questions 1. et 5. permettent-elles d'annuler des éléments de matrice ?
7. Diagonaliser l'hamiltonien. Représenter l'énergie en fonction de U/t . Discuter vos résultats dans les limites $U/t \rightarrow \infty$ et $U/t \rightarrow 0$.

On s'intéresse finalement à des systèmes plus gros (molécule N_2 , chaîne infinie d'atomes). Pour cela, on utilise la méthode des liaisons fortes (paramétrisation particulière de la méthode LCAO). Le dernier exercice traité permet de faire le lien avec la physique du solide et la théorie des bandes (Cf cours l'année prochaine).

Exercice XIII : Orbitales moléculaires de N_2

On veut étudier la liaison moléculaire impliquant les états électroniques $|2s\rangle$ et $|2p\rangle$ de deux atomes d'azote. On considère que les deux atomes, repérés par les lettres (A) et (B), sont situés sur l'axe (Ox) à une distance d l'un de l'autre. On se place dans l'approximation des liaisons fortes en utilisant le modèle de Harrison. On négligera les recouvrements entre orbitales atomiques.

1. Construire la matrice de l'hamiltonien électronique de la molécule dans la base choisie. On utilisera les notations du cours pour les termes E_s , E_p , $t_{\sigma_{ss}}$, $t_{\sigma_{sp}}$, $t_{\sigma_{pp}}$, $t_{\pi_{pp}}$.
2. En considérant les propriétés de commutation et de symétrie des opérateurs hamiltonien H , moment cinétique L_x^2 et échange des deux atomes \hat{P}_{AB} , montrer que la matrice de l'hamiltonien peut être factorisée en blocs 2×2 .
3. Calculer les valeurs propres de l'hamiltonien. Dans le modèle de Harrison, on rappelle que $t_\alpha = \eta_\alpha \frac{7.62}{d^2}$ avec $\eta_{\sigma_{ss}} = -1.4$, $\eta_{\sigma_{pp}} = 3.24$, $\eta_{\sigma_{sp}} = -\eta_{\sigma_{ps}} = 1.84$ et $\eta_{\pi_{pp}} = -0.81$, et on donne $d = 1.09 \text{ \AA}$, $E_s = 23.04 \text{ eV}$ et $E_p = 11.47 \text{ eV}$. Ces valeurs sont extraites des tableaux 2.1 et 2.2 du livre de Walter A. Harrison (*Electronic structure and the properties of solids: The physics of the chemical bonds*, Dover, New York, 1989, ISBN 0-486-66021-4).
4. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule N_2 . Quel est l'indice de liaison ? Discuter les résultats obtenus.

Exercice XIV : Vers le solide : molécule infinie d'hydrogène

On cherche, dans cet exercice, à déterminer les états et énergies propres d'une molécule linéaire hypothétique formée d'un nombre de plus en plus important d'atomes d'hydrogène. On considère que les N atomes d'hydrogène sont équidistants et repérés par leur indice de site j . On se place dans l'approximation des liaisons fortes en ne prenant en compte que les états $1s$ et les intégrales de saut entre premiers voisins. Comme dans l'exercice précédent, on néglige les recouvrements entre orbitales atomiques. On notera $|j\rangle$ l'état $1s$ centré sur l'atome présent au site j . Les deux paramètres de ce problème sont donc : (i) l'énergie du niveau $1s$, $\langle j|H|j\rangle = E_s$ et (ii) l'intégrale de saut entre premiers voisins $\langle j-1|H|j\rangle = \langle j|H|j+1\rangle = t_{\sigma_{ss}} = t$.

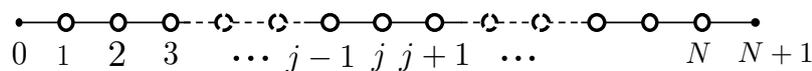


Figure 1: (a) Molécule linéaire formée de N atomes d'hydrogène. Les sites 0 et $N + 1$ sont virtuels, c'est-à-dire qu'ils n'accueillent pas d'atome d'hydrogène (voir texte ci-dessous).

1. On s'intéresse à la molécule présentée sur la Figure 1 sans tenir compte des sites 0 et $N + 1$ pour l'instant. Ecrire la matrice de l'hamiltonien moléculaire dans la base des N orbitales atomique $|j\rangle$ centrées sur les sites j .
2. On cherche les orbitales moléculaires, états propres de H pour les énergies propres E , sous la forme :

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^N c_j |j\rangle \quad (21)$$

Ecrire la forme générale des N équations vérifiées par les coefficients c_{j-1} , c_j , c_{j+1} en traitant séparément les deux équations du début (pour les coefficients c_1 et c_2) et de la fin de la molécule (pour les coefficients c_{N-1} et c_N). On introduira le paramètre $x = \frac{E - E_s}{t}$.

3. On cherche les coefficients c_j sous la forme générale $c_j = Ae^{ij\theta} + Be^{-ij\theta}$ où j est un entier correspondant à l'indice du site ($j = 1, 2, 3, \dots, N$), A et B deux constantes arbitraires et θ un paramètre à déterminer. Etablir la relation liant x et θ à partir de l'équation générale vérifiée par les coefficients c_j .
4. Utiliser l'équation liant les coefficients c_1 et c_2 (début de la molécule) pour déterminer la relation entre les coefficients A et B .
5. Utiliser l'équation liant c_{N-1} et c_N (fin de la molécule) pour déterminer les valeurs prises par le paramètre θ . En particulier, on introduira l'entier m comme nombre quantique permettant d'indexer les états moléculaires.
6. Dédire de ce qui précède l'expression générale de l'énergie E_m des orbitales moléculaires.
7. Utiliser la condition de normalisation des orbitales moléculaires $\langle \psi^m | \psi^m \rangle = 1$ pour obtenir une expression complète des coefficients c_j^m .
8. On suppose maintenant que deux sites "virtuels", c'est-à-dire ne portant pas d'atome d'hydrogène, sont ajoutés en début et fin de molécule, correspondant respectivement aux indices 0 et $N + 1$. Comme ces sites ne portent pas d'atomes, on a immédiatement $c_0 = 0$ et $c_{N+1} = 0$. Montrer que ces deux conditions permettent d'obtenir les résultats des questions (4) et (5) de manière plus directe.
9. Déterminer et tracer les niveaux d'énergie moléculaire dans le cas où $N = 2, 3, 5$ et ∞ . Quelle est la largeur de la "bande" obtenue lorsque $N \rightarrow \infty$?
10. Tracer de manière schématique les 5 orbitales moléculaires obtenues dans le cas $N = 5$. Discuter le caractère (liant ou antiliant) de ces états.
11. On souhaite à présent tenir compte de la présence d'un second niveau (par exemple un état excité E'_s) sur chaque site atomique (on supposera $E'_s - E_s \gg t \sim t'$ où t' est la nouvelle intégrale de saut entre premiers voisins). Décrire qualitativement le nouveau diagramme des niveaux d'énergie moléculaire (dans la limite $N \rightarrow \infty$).