

## TD 7-10 : Atomes à plusieurs électrons et molécules

### Exercice 11 : Unités atomiques

Dans le système d'unités atomiques, quelle est l'unité de (a) moment cinétique, (b) temps, (c) impulsion ? Donnez la réponse en fonction de  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ ,  $\hbar$  et  $m_e$ , ainsi qu'en fonction de  $E_h$ ,  $a_0$  et  $\hbar$  et en unités du SI.

### Exercice 12 : Méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz

Rappelons l'idée de la méthode de Rayleigh-Ritz pour le calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un système quantique : on considère une approximation de la fonction d'onde par une fonction dépendant d'un paramètre  $\beta$ , correspondant à un état quantique normalisé  $|\phi^{(\beta)}\rangle$ . L'énergie de l'état fondamental  $E_0$  vérifie  $E_0 \leq \langle \phi^{(\beta)} | \mathbf{H} | \phi^{(\beta)} \rangle$ . En minimisant cette moyenne par rapport à  $\beta$ , on obtient une approximation de  $E_0$ .

On regarde maintenant le hamiltonien de l'atome d'hélium :

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + V_{\text{rep}}, \quad V_{\text{rep}} = \frac{1}{r_{12}}, \quad r_{12} = |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|.$$

Posons  $|\phi^{(\beta)}\rangle = |\phi_1^{(\beta)}\rangle |\phi_2^{(\beta)}\rangle$  avec les fonctions d'onde à une particule  $|\phi_i^{(\beta)}\rangle$  données par

$$\phi_i^{(\beta)}(\vec{x}_i) = A(\beta) e^{-\beta r_i} \quad (i = 1, 2; \quad \beta > 0).$$

1. Calculez la normalisation  $A(\beta)$ . *Indication* :  $\int_0^\infty r^n e^{-cr} dr = n!/c^{n+1}$ .
2. Calculez  $\langle \phi_i^{(\beta)} | \vec{\nabla}_i^2 | \phi_i^{(\beta)} \rangle$  et  $\langle \phi_i^{(\beta)} | \frac{1}{r_i} | \phi_i^{(\beta)} \rangle$ . Utilisez le *théorème du viriel* qui implique que, pour un atome ou ion hydrogénéoïde dans un état stationnaire d'énergie  $E$ , les moyennes de l'énergie potentielle et cinétique sont  $\langle V \rangle = 2E$  et  $\langle T \rangle = -E$ . Pour rappel,  $E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}$  avec  $Z$  la charge du noyau.
3. Avec le résultat du cours  $\langle \phi^{(\beta)} | V_{\text{rep}} | \phi^{(\beta)} \rangle = \frac{5}{8}\beta$ , minimisez  $\langle \phi^{(\beta)} | \mathbf{H} | \phi^{(\beta)} \rangle$  par rapport à  $\beta$ , afin de trouver une approximation de  $E_0$ .

### Exercice 13 : Niveaux énergétiques excités d'hélium

On regarde un atome d'hélium avec les nombres quantiques des électrons  $(n, l, m_l, m_s)$  avec  $n \geq 2$  et  $(1, 0, 0, m'_s)$ .

1. En première approximation, on néglige le terme de répulsion  $V_{\text{rep}}$ . Donnez les fonctions d'onde des états para-He et ortho-He en fonction de  $\psi_{1,0,0}(\vec{x}_i)$  et de  $\psi_{n,l,m_l}(\vec{x}_i)$  ( $i = 1, 2$ ). Ici  $\psi$  désigne les fonctions d'onde d'un ion hydrogénéoïde avec  $Z = 2$  ( $\text{He}^+$ ).
2. Rendez-vous compte que ces états sont des états propres des opérateurs  $\vec{L}^2$  et  $L_z$ , où  $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$  est la somme des deux moments cinétiques orbitaux. Trouvez les nombres quantiques  $L$  et  $M_L$  correspondants.
3. Expérimentalement on observe que, étant donné les nombres quantiques  $n, L$  et  $M_L$ , le niveau énergétique du para-He est toujours supérieur à son équivalent du ortho-He. On souhaite comprendre pourquoi. Montrez alors que, au premier ordre en théorie des perturbations, on a

$$E = E_{100} + E_{nlm_l} + \Delta E$$

où  $\Delta E$  peut s'écrire en fonction de deux intégrales  $\mathcal{J}$  et  $\mathcal{K}$  comme

$$\Delta E = \begin{cases} \mathcal{J} + \mathcal{K} & \text{para-He} \\ \mathcal{J} - \mathcal{K} & \text{ortho-He} \end{cases} .$$

Il se trouve que l'intégrale d'échange  $\mathcal{K}$  est toujours positive,  $\mathcal{K} > 0$ .

4. *Question bonus (pour ceux et celles qui sont forts en MQ) : Démontrons que  $\mathcal{K} > 0$ .* Pour ce faire, on définit l'opérateur  $A$  qui agit sur une fonction d'onde  $\phi(\vec{x})$  comme  $(A\phi)(\vec{x}) = \int d^3y \frac{\phi(\vec{y})}{|\vec{x}-\vec{y}|}$ . Ensuite on montre que

$$\langle \phi | A | \phi \rangle = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k \frac{1}{k^2} \left| \langle \phi | \vec{k} \rangle \right|^2 ,$$

où les  $|\vec{k}\rangle \simeq e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$  sont états propres (généralisés) d'impulsion.

*Indication :* la transformée de Fourier de  $1/r$  dans trois dimensions est  $4\pi/k^2$ .

### Exercice 14 : Moment cinétique orbital total

1. Calculez l'action de l'opérateur  $\vec{x} \wedge \vec{\nabla}$  sur  $\frac{1}{|\vec{x}-\vec{v}|}$ , où  $\vec{v}$  est un vecteur constant.
2. Utilisez ce résultat pour montrer que, dans un atome de  $N$  électrons où les spins sont négligés et le noyau est infiniment massif, le moment cinétique orbital total  $\sum_{i=1}^N \vec{L}_i$  est conservé, tant que les moments cinétiques individuels  $\vec{L}_i$  ne le sont pas. Pour rappel, les quantités conservées sont celles qui commutent avec le hamiltonien.

### Exercice 15 : Configurations électroniques

1. Écrivez les états  $2^1S$  et  $2^3S$  ( $M_J = 1$ ) de l'atome d'hélium (dans l'approximation où on néglige la répulsion entre les électrons) en fonction des déterminants de Slater. Pour rappel, dans l'état  $n^{2S+1}L$ ,  $n$  est le nombre quantique principal de l'électron excité,  $S$  est le nombre quantique du spin total,  $L = S, P, D, F, \dots$  celui du moment cinétique orbital total (ou bien du moment cinétique orbital de l'électron excité, voir ex. 13) et  $M_J$  est le nombre quantique de  $L_z + S_z$ .
2. Donnez la configuration électronique de l'état fondamental de l'atome d'azote ( $Z = 7$ ), de soufre ( $Z = 16$ ) et de gallium ( $Z = 31$ ).
3. On regarde un système à deux électrons de nombres quantiques  $2p$  et  $3d$  dans le régime du couplage L-S. Combien y a-t-il de niveaux énergétiques différents ? Montrez que le nombre total d'états, en comptant séparément les états dégénérés, est égal au nombre total d'états dans le régime du couplage j-j.

### Exercice 16 : Opérateur d'antisymétrisation

En cours on avait défini l'opérateur d'antisymétrisation  $\mathcal{A}$  par son action sur un état de produit de  $N$  électrons :

$$\mathcal{A} = \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P} \in S_N} \text{sign}(\mathcal{P}) \mathcal{P}$$

$$\mathcal{A} u_\alpha(\vec{q}_1) u_\beta(\vec{q}_2) \dots u_\nu(\vec{q}_N) = \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P} \in S_N} \text{sign}(\mathcal{P}) u_\alpha(\vec{q}_{\mathcal{P}(1)}) u_\beta(\vec{q}_{\mathcal{P}(2)}) \dots u_\nu(\vec{q}_{\mathcal{P}(N)}) .$$

Ici la somme comprend toutes les permutations des  $N$  électrons, et le signe d'une permutation est  $+1$  si elle est le produit d'un nombre pair de transpositions et  $-1$  sinon. De plus,  $u_\kappa(\vec{q}_k)$  est l'orbitale du  $k$ -ème électron, avec l'ensemble des nombres quantiques désigné par  $\kappa$  et l'ensemble des coordonnées (spatiales et de spin) par  $\vec{q}_k$ .

1. Pour le cas spécial  $N = 3$ , donnez l'expression explicite de  $\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) = \sqrt{N!} \mathcal{A} \Phi_H(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3)$ , où  $\Phi_H(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) = u_\alpha(\vec{q}_1) u_\beta(\vec{q}_2) u_\gamma(\vec{q}_3)$ . Rendez-vous compte que  $\Phi \neq 0$  seulement si  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  sont tous distincts.
2. On rappelle que  $\mathcal{A}$  est hermitien,  $\mathcal{A}^\dagger = \mathcal{A}$ ; que  $\mathcal{A}$  est un projecteur,  $\mathcal{A}^2 = \mathcal{A}$ ; et que  $\mathcal{A}$  commute avec les deux parties du hamiltonien  $H_1$  et  $H_2$ . (*Question bonus* : démontrez-le!)

Prouvez que

$$\langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle = \langle \Phi_H | H_1 | \Phi_H \rangle$$

où  $|\Phi_H\rangle$  est un état de produit de Hartree de  $N$  électrons et  $|\Phi\rangle = \sqrt{N!} \mathcal{A} |\Phi_H\rangle$  est le déterminant de Slater correspondant.

### Exercice 17 : État fondamental d'hélium avec Hartree-Fock

On regarde un atome d'hélium dans son état fondamental.

1. Montrez que, pour ce système, les équations de Hartree-Fock

$$\left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{\kappa} V_{d,\kappa}(\vec{x}) \right) u_\lambda(\vec{x}) - \sum_{\kappa} \int d^3y \mathcal{V}_{\text{ex},\kappa\lambda}(\vec{x}, \vec{y}) u_\lambda(\vec{y}) = \epsilon_\lambda u_\lambda(\vec{x})$$

$$V_{d,\kappa}(\vec{x}) = \int d^3y \frac{|u_\kappa(\vec{y})|^2}{|\vec{x} - \vec{y}|}, \quad \mathcal{V}_{\text{ex},\kappa\lambda}(\vec{x}, \vec{y}) = \delta_{m_s^{(\kappa)}, m_s^{(\lambda)}} \frac{u_\kappa(\vec{x}) u_\kappa^*(\vec{y})}{|\vec{x} - \vec{y}|}$$

sont identiques aux équations de Hartree,

$$\left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{\kappa \neq \lambda} V_{d,\kappa}(\vec{x}) \right) u_\lambda(\vec{x}) = \epsilon_\lambda u_\lambda(\vec{x}).$$

2. Posons

$$u_{1,0,0,\pm\frac{1}{2}}(\vec{x}) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr} \otimes |\pm\rangle$$

(avec  $Z = 2$  pour hélium) comme première estimation pour les orbitales des deux électrons. Quelle est la justification physique pour ce choix? Calculez le potentiel effectif ressenti par chacun des électrons,

$$V_{\text{eff}}(\vec{x}) = -\frac{Z}{|\vec{x}|} + \int d^3y \frac{|u_{1,0,0,\pm\frac{1}{2}}(\vec{y})|^2}{|\vec{x} - \vec{y}|}.$$

Comment  $V_{\text{eff}}(\vec{x})$  se comporte-t-il quand  $|\vec{x}| \rightarrow 0$  et quand  $|\vec{x}| \rightarrow \infty$ ? Rendez-vous compte que le calcul de l'énergie  $E[\Phi]$  pour cet état correspond au calcul du premier ordre en théorie des perturbations (voir le cours).

*Indication* : On a les primitives

$$\int dx x^2 e^{-cx} = -\left( \frac{x^2}{c} + \frac{2x}{c^2} + \frac{2}{c^3} \right) e^{-cx} + \text{cste.}, \quad \int dx x e^{-cx} = -\left( \frac{x}{c} + \frac{1}{c^2} \right) e^{-cx} + \text{cste.}$$

### Exercice 18 : Théorème de Koopmans

Rappelons l'expression de la fonctionnelle d'énergie dans la méthode de Hartree-Fock :

$$E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{\lambda} \mathcal{I}_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \lambda} (\mathcal{J}_{\kappa\lambda} - \mathcal{K}_{\kappa\lambda})$$

où

$$\mathcal{I}_\lambda = \int d^3x u_\lambda^*(\vec{x}) \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{|\vec{x}|} \right) u_\lambda(\vec{x}), \quad \mathcal{J}_{\kappa\lambda} = \int d^3x \int d^3y \frac{|u_\kappa(\vec{x})|^2 |u_\lambda(\vec{y})|^2}{|\vec{x} - \vec{y}|},$$

$$\mathcal{K}_{\kappa\lambda} = \int d^3x \int d^3y \frac{u_\kappa^*(\vec{x}) u_\lambda^*(\vec{y}) u_\lambda(\vec{x}) u_\kappa(\vec{y})}{|\vec{x} - \vec{y}|} = \int d^3x \int d^3y \frac{\psi_\kappa^*(\vec{x}) \psi_\lambda^*(\vec{y}) \psi_\lambda(\vec{x}) \psi_\kappa(\vec{y})}{|\vec{x} - \vec{y}|} \delta_{m_s^{(\kappa)}, m_s^{(\lambda)}}$$

1. À partir des équations de Hartree-Fock, montrez que

$$\epsilon_\lambda = \mathcal{I}_\lambda + \sum_{\kappa} (\mathcal{J}_{\kappa\lambda} - \mathcal{K}_{\kappa\lambda})$$

et que

$$\sum_{\lambda} \epsilon_\lambda = E[\Phi] + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \lambda} (\mathcal{J}_{\kappa\lambda} - \mathcal{K}_{\kappa\lambda}).$$

2. Le *potentiel d'ionisation* d'un atome de  $N$  électrons est l'énergie qu'il faut pour enlever l'électron le plus faiblement lié, et d'ainsi transformer l'atome  $A$  en ion  $A^+$  de  $N - 1$  électrons.

Montrez que

$$E[\Phi^{(N)}] - E[\Phi^{(N-1)}] = \epsilon_\mu.$$

Ici  $\Phi^{(N)}$  désigne un état de Hartree-Fock de  $N$  électrons,  $\Phi^{(N-1)}$  désigne le déterminant de Slater des mêmes orbitales mais avec la plus énergétique supprimée, et  $\epsilon_\mu$  est la plus grande des pseudo-valeurs propres  $\epsilon$  dans les équations de Hartree-Fock.

Si on admet alors que la ionisation de l'atome ne change pas les orbitales des  $N - 1$  électrons restants, on peut interpréter  $\epsilon_\mu$  comme potentiel d'ionisation.

### Exercice 19 : Potentiel de Morse et approximation harmonique

On regarde le potentiel effectif de Morse pour une molécule diatomique,

$$V_{\text{eff}}(R) = D \left( 1 - e^{-a(R-R_{\text{eq}})} \right)^2.$$

1. Donnez le développement limité de l'ordre 2 de  $V_{\text{eff}}(R)$  autour de son minimum.
2. On rappelle les niveaux d'énergie d'une particule de masse  $m$  dans le potentiel d'un oscillateur harmonique quantique  $V(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2$  :

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{N}.$$

Comment faut-il choisir  $\omega$  pour l'approximation harmonique du potentiel de Morse ? Comparez avec l'expression des niveaux d'énergie du cours.

### Exercice 20 : Molécule HCl

La molécule diatomique de chlorure d'hydrogène HCl peut se décrire avec un potentiel de Morse avec  $R_{\text{eq}} = 1.27 \text{ \AA}$ ,  $a = 1.87 \text{ \AA}^{-1}$  et  $D = 4.62 \text{ eV}$  (on rappelle que  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ). La masse du noyau de H est  $M_{\text{H}} = 1 \text{ u}$  et celle du noyau de Cl est  $M_{\text{Cl}} = 35.5 \text{ u}$ , avec  $1 \text{ u} = 931 \text{ MeV}/c^2$  et  $c$  la vitesse de la lumière. Calculez l'énergie de dissociation et l'énergie de la première excitation vibratoire en eV. Quelle est la longueur d'onde d'un photon de cette énergie ?

### Exercice 21 : Rotations d'une molécule polyatomique

Le hamiltonien d'un *rotateur rigide* général est donné par l'expression

$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{J_x^2}{I_x} + \frac{J_y^2}{I_y} + \frac{J_z^2}{I_z} \right)$$

où  $\vec{J}$  est le moment cinétique et  $I_{x,y,z}$  sont les moments principaux d'inertie, le repère ayant été choisi selon les axes principaux d'inertie.

Montrez : Si  $I_x = I_y$  ("toupie symétrique", correspondant à une molécule symétrique par rotations autour de l'axe des  $z$ ), alors  $H$  peut s'écrire uniquement en fonction de  $\vec{J}^2$ , de  $J_z$  et des  $I_{x,y,z}$ . On supposera que  $I_z < I_x$  et que  $I_x = I_y$ . Donnez les possibles énergies en fonction des moments d'inertie et des nombres quantiques  $\mathcal{J}$  et  $\mathcal{M}_{\mathcal{J}}$ .