TD 7-10 : Atomes à plusieurs électrons et molécules

Exercice 10 : 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 E_h, a_0 et $\hbar$, ainsi que de $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$, $\hbar$ et m_e et finalement en unités du SI.

Exercice 11 : Méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz pour l'atome d'hélium

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 β, correspondant à un état quantique normalisé $|\phi^{(\beta)}\rangle$. L'énergie E_0 de l'état fondamental vérifie $E_0 \leq \langle\phi^{(\beta)}|\mathsf{H}|\phi^{(\beta)}\rangle$. En minimisant cette moyenne par rapport à β, on obtient une approximation de E_0.

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

$$\mathsf{H} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \mathsf{V}_{\mathrm{rep}}\,, \qquad \mathsf{V}_{\mathrm{rep}} = \frac{1}{r_{12}}\,, \quad r_{12} = |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|\ .$$

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

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

1. Calculez la normalisation $N(\beta)$. *Indication* : $\int_0^\infty r^n\, e^{-cr}\, \mathrm{d}r = n!/c^{n+1}$.
2. Le *théorème du viriel* implique que, pour un atome ou ion hydrogenoïde dans un état stationnaire d'énergie E, les moyennes de l'énergie potentielle et cinétique sont $\langle\mathsf{V}\rangle = 2E$ et $\langle\mathsf{T}\rangle = -E$. Donnez $\langle\mathsf{V}\rangle$ et $\langle\mathsf{T}\rangle$ dans l'état fondamental en fonction de la charge nucléaire Z. Donnez l'expression de la fonction d'onde correspondante.
3. Utilisez ces résultats pour calculer $\langle\phi_i^{(\beta)}|\vec{\nabla}_i^2|\phi_i^{(\beta)}\rangle$ et $\langle\phi_i^{(\beta)}|\frac{1}{r_i}|\phi_i^{(\beta)}\rangle$.
4. Avec l'aide du résultat du cours $\langle\phi^{(\beta)}|\mathsf{V}_{\mathrm{rep}}|\phi^{(\beta)}\rangle = \frac{5}{8}\beta$, minimisez $\langle\phi^{(\beta)}|\mathsf{H}|\phi^{(\beta)}\rangle$ par rapport à β, afin de trouver une approximation de E_0.

Exercice 12 : Niveaux énergétiques excités d'hélium

On regarde un atome d'hélium. Les nombres quantiques de l'un des électrons sont (n, l, m_l, m_s) avec $n \geq 2$, ceux de l'autre sont $(1, 0, 0, m_s')$. (Il se trouve que l'énergie d'un état *doublement excité*, avec les deux nombres quantiques principaux ≥ 2, dépasse l'énergie d'ionisation ; ces états se désintègrent alors rapidement par auto-ionisation $\rightarrow$ *effet Auger*.)

1. En première approximation, on néglige le terme de répulsion coulombienne entre les électrons $\mathsf{V}_{\mathrm{rep}}$ dans le hamiltonien. 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 ψ désigne les fonctions d'onde d'un ion hydrogenoïde avec $Z = 2$ (He^+).
2. Rendez-vous compte que ces états sont des états propres des opérateurs $\vec{\mathsf{L}}^2$ et L_z, où $\vec{\mathsf{L}} = \vec{\mathsf{L}}^{(1)} + \vec{\mathsf{L}}^{(2)}$ est la somme des deux moments cinétiques orbitaux. Trouvez les nombres quantiques L et M_L correspondants.

3. Dans l'expérience 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 ΔE 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)* : Démontrez que $\mathcal{K} > 0$. Pour ce faire, on définit l'opérateur A qui agit sur une fonction d'onde $\phi(\vec{x})$ comme $(\mathsf{A}\phi)(\vec{x}) = \int \mathrm{d}^3y \, \frac{\phi(\vec{y})}{|\vec{x}-\vec{y}|}$. Ensuite on montre que
$$\langle\phi|\mathsf{A}|\phi\rangle = \frac{1}{2\pi^2} \int \mathrm{d}^3k \, \frac{1}{\vec{k}^2} \left|\langle\phi|\vec{k}\rangle\right|^2 ,$$
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 $4\pi/\vec{k}^2$.

Exercice 13 : Moment cinétique orbital total

1. Soit $\vec{v}$ un vecteur constant. Calculez $\vec{x} \wedge \vec{\nabla} \frac{1}{|\vec{x}-\vec{v}|}$.
2. On regarde un atome avec N électrons dont on néglige les spins. Le noyau est supposé infiniment massif. Donnez l'expression de l'hamiltonien H. Quels termes dans H commutent avec les moments cinétiques orbitaux ? Calculez $[\mathsf{H}, \vec{\mathsf{L}}_i]$ (où $\vec{\mathsf{L}}_i$ est le moment cinétique orbital du i-ème électron) ainsi que $[\mathsf{H}, \vec{\mathsf{L}}]$ (où $\vec{\mathsf{L}} = \sum_{i=1}^{N} \vec{\mathsf{L}}_i$ est le moment cinétique orbital total). Quelle est la signification physique de votre résultat ?

Exercice 14 : Configurations électroniques

1. On révisite les états excités de l'atome d'hélium, cf. ex. 12. Écrivez les états 2^3S ($M_J = 1$) et 2^1S (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... celui du moment cinétique orbital total (qui est égal au moment cinétique orbital de l'électron excité) et M_J est le nombre quantique de $\mathrm{L}_z + \mathrm{S}_z$.
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 15 : Modèle de Thomas-Fermi

Dans le modèle de Thomas-Fermi, on utilise des approximations semiclassiques pour une description simplifiée de l'état fondamental d'un atome ou ion avec un grand nombre N d'électrons. Ici on regardera un atome neutre avec $N = Z$.

L'atome est caractérisé par la *densité d'électrons* $\rho(r)$, supposée sphériquement symétrique, et par le *potentiel électrostatique* $\Phi(r)$ créé par les électrons et le noyau. Les électrons sont assimilés à un gaz de Fermi dégénéré ; l'énergie cinétique des électrons les plus énergétiques est alors donnée par l'énergie de Fermi

$$E_F(r) = \frac{1}{2}\left(3\pi^2\rho(r)\right)^{2/3} . \tag{1}$$

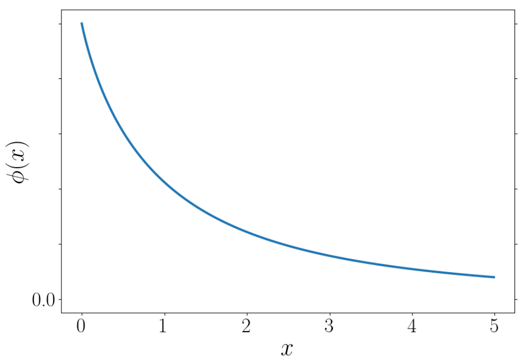
Leur énergie potentielle est approximativement $\Phi(r)$, et leur énergie totale est proche du seuil d'ionisation à l'énergie zéro :

$$E_F(r) + \Phi(r) = 0 . \tag{2}$$

De plus, Φ et ρ sont liés par l'équation de Poisson

$$\vec{\nabla}^2\Phi(r) = -4\pi\,\rho(r) \qquad (r > 0) . \tag{3}$$

1. Utilisez les éqs. (1), (2) et (3) pour obtenir une équation différentielle pour $\Phi(r)$ qui ne dépend ni de ρ, ni de E_F.
2. On définit
$$b = \left(\frac{128}{9\pi^2}Z\right)^{1/3} , \quad x = b\,r , \quad \phi(x) = -\frac{1}{Z}r\,\Phi(r) .$$
Montrez que ϕ vérifie l'*équation de Thomas-Fermi*,
$$\phi''(x) = x^{-1/2}\,\phi(x)^{3/2} .$$
Pour rappel, $\vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} +$ (dérivées angulaires).
3. Pour $r \to 0$, $\Phi(r)$ doit s'approcher au potentiel nucléaire, $\Phi(r) \to -Z/r$. Déduisez-en la valeur de $\phi(0)$.
4. La solution de l'équation de Thomas-Fermi est uniquement déterminée par $\phi(0)$ et la deuxième condition aux limites $\phi(x) \xrightarrow{x\to\infty} 0$. Elle peut être calculée numériquement.



Sachant que $\phi'(x)$ décroît vers l'infini plus rapidement que $1/x$, montrez que $\int_0^\infty \phi(x)^{3/2}x^{1/2}\,\mathrm{d}x = 1$. Utilisez ce résultat pour vérifier que
$$4\pi\int_0^\infty \rho(r)r^2\,\mathrm{d}r = Z .$$
5. Le modèle prédit pour l'énergie de l'état fondamental
$$E = -\frac{3}{5}\left(\frac{128}{9\pi^2}\right)^{1/3} Z^{7/3} \times \int_0^\infty \phi(x)^{5/2}x^{-1/2}\,\mathrm{d}x \approx -0.77\,Z^{7/3} .$$
Comparez avec les données expérimentales pour néon ($Z = 10$), calcium ($Z = 20$) et uranium ($Z = 92$) : $E_{\mathrm{Ne}} = -3.5$ keV, $E_{\mathrm{Ca}} = -18.5$ keV, $E_{\mathrm{U}} = -761.7$ keV.

Exercice 16 : 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

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

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

sont identiques aux équations de Hartree,

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

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,

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

Comment $V_{\mathrm{eff}}(\vec{x})$ se comporte-t-il quand $|\vec{x}| \to 0$ et quand $|\vec{x}| \to \infty$? Comparez avec le comportement attendu selon les arguments du cours. Rendez-vous compte que le calcul de l'énergie $E[\Phi]$ pour cet état équivaut au calcul de la correction du premier ordre en théorie des perturbations (voir encore le cours).

Indication : On a les primitives

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

Exercice 17 : Théorème de Koopmans

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

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

où

$$\mathcal{I}_\lambda = \int \mathrm{d}^3x\, \psi_\lambda^*(\vec{x})\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{|\vec{x}|}\right)\psi_\lambda(\vec{x})\,, \qquad \mathcal{J}_{\kappa\lambda} = \int \mathrm{d}^3x \int \mathrm{d}^3y \frac{|\psi_\kappa(\vec{x})|^2\, |\psi_\lambda(\vec{y})|^2}{|\vec{x}-\vec{y}|}\,,$$
$$\mathcal{K}_{\kappa\lambda} = \int \mathrm{d}^3x \int \mathrm{d}^3y \frac{\psi_\kappa^*(\vec{x})\, \psi_\lambda^*(\vec{y})\, \psi_\lambda(\vec{x})\, \psi_\kappa(\vec{y})}{|\vec{x}-\vec{y}|}\, \delta_{m_s^{(\kappa)},m_s^{(\lambda)}}\,.$$

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 ϵ_μ est la plus grande des pseudo-valeurs propres ϵ dans les équations de Hartree-Fock.

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

Exercice 18 : Potentiel de Morse

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. Rappelons les niveaux d'énergie d'une particule de masse m dans le potentiel d'un oscillateur harmonique quantique $V(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2$:
$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \ , \qquad\qquad n \in \mathbb{N} \, .$$
   Donnez le développement limité de l'ordre 2 de $V_{\text{eff}}(R)$ autour de son minimum. Comment faut-il choisir ω pour l'approximation harmonique du potentiel de Morse ? Comparez avec l'expression des niveaux d'énergie du cours.
2. La molécule diatomique de chlorure d'hydrogène HCl peut se décrire avec un potentiel de Morse avec $R_{\text{eq}} = 1.27$ Å, $a = 1.87$ Å^{-1} et $D = 4.62$ eV (on rappelle que 1 Å $= 10^{-10}$ m). La masse du noyau de H est $M_{\text{H}} = 1$ u et celle du noyau de Cl est $M_{\text{Cl}} = 35.5$ u, avec 1 u $= 931$ 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 19 : Rotations d'une molécule polyatomique

Le hamiltonien d'un *rotateur rigide* général est donné par l'expression
$$\mathsf{H} = \frac{1}{2}\left(\frac{\mathsf{J}_x^2}{I_x} + \frac{\mathsf{J}_y^2}{I_y} + \frac{\mathsf{J}_z^2}{I_z}\right)$$
où $\vec{\mathsf{J}}$ est le moment cinétique et $I_{x,y,z}$ sont les moments principaux d'inertie, le répère 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 $\vec{\mathsf{J}}^2$, 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 $\mathcal{M}_\mathcal{J}$.