

Travaux Dirigés n^o2 supplémentaire

Exercice 01

On considère les fonctions d'onde modèles de l'ion H_2^+ comme combinaison linéaire de 2 fonctions atomiques 1S, supposées connues et orthogonales, centrées sur les deux hydrogènes notés A et B : $\Psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$

1. Rappeler brièvement l'essentiel du principe des variations
2. Poser l'équation matricielle qui résulte de l'application du principe des variations.
3. Déterminer les niveaux d'énergie associés aux états ψ_1 et ψ_2 de l'ion H_2^+ .
4. Déterminer l'expression des deux orbitales moléculaires ψ_1 (O. liante) et ψ_2 (O. anti-liante)
5. Résumer vos données sous forme d'un diagramme de corrélation. En quoi ce diagramme est modifié lorsqu'on considère les deux orbitales 1s orthogonales ?

Exercice 02

Etat fondamental de l'atome d'Hélium

L'objectif de cet exercice est de déterminer une valeur approchée de l'énergie du niveau fondamental de l'atome d'hélium ($Z = 2$) à l'aide de la **méthode variationnelle**. On utilise l'atome d'hydrogène comme fonction d'onde avec la variable Z pour la fonction d'onde d'essai :

$$\Psi(r) = \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi a_0^3} \right) \exp\left(-\alpha \frac{r_1}{a_0}\right) \exp\left(-\alpha \frac{r_2}{a_0}\right)$$

$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ est le rayon de Bohr, on rappelle que la fonction obtenue dans le cas où $\alpha = 1$ correspond à

l'état 1s de l'atome d'hydrogène on admettra que la fonction $\Psi(r)$ est normée.

On décrit l'atome d'hélium à l'aide de l'hamiltonien : $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$

Comme : $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$

$$\left\langle \varphi_{1s}(r_i) \left| \hat{h}_i \right| \varphi_{1s}(r_i) \right\rangle = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha \quad \text{et} \quad \left\langle \varphi_{1s}(r_i) \left| -\frac{e^2}{r_i} \right| \varphi_{1s}(r_{i1}) \right\rangle = -\alpha$$

$$\left\langle \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) \right\rangle = \frac{5}{8} \alpha$$

1. Montrer que $E(\alpha)$, valeur moyenne de $\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$ dans l'état $\Psi(r)$, est égal à

$$2 \left(\frac{\alpha^2}{2} - \alpha \right) - 2\alpha + \frac{5}{8} \alpha$$

2. En déduire la valeur optimale du paramètre α
3. Déterminer la valeur de l'énergie du système en fonction de valeur du paramètre α

Exercice 03

Etat fondamental de l'atome d'Hélium

L'objectif de cet exercice est de déterminer une valeur approchée de l'énergie du niveau fondamental de l'atome d'hélium ($Z = 2$) à l'aide de **la méthode de perturbation**. On utilisera pour cela la fonction : $\Psi(r) = \varphi(r_1)\varphi(r_2)$

On donne :

$$E(He) = E_0^0(He) + \alpha * E_0^1 = E_0^0(He) + E_0^1 \quad E_0^0(He) = 2 * E_{He^+} \quad \text{et} \quad \left\langle \Psi(r) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi(r) \right\rangle = -\frac{5}{8} * E_{He^+}$$

$$\text{Où : } E_n = \frac{K^2 \cdot m_e \cdot e^4 \cdot Z^2}{2\hbar^2 \cdot n^2} = E_H \cdot \frac{Z^2}{2 \cdot n^2} \text{ (u.a)}$$

1. Calculer la valeur de l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'Hélium $E_0^0(He)$ en u.a.
2. Calculer la correction d'énergie au premier ordre d'un niveau non-dégénéré en u.a.
3. Déduire l'énergie totale en e.V