

Corrigé Type de Travaux Dirigés n^o1

Exercice 01

L'équation radiale de l'atome d'hydrogène dans l'état stationnaire, s'écrit comme suit :

$$\frac{d^2 R_{n,l}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_{n,l}(r)}{dr} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E_n + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{n,l}(r) = 0$$

Où n et l sont des nombres entiers positifs

1. Exprimer la probabilité de présence de l'électron en fonction de $R_{n,l}(r)$.

2. Une des solutions de l'équation radiale s'écrit : $R_{n,l}(r) = A \frac{r}{a_0} e^{\frac{-r}{2a_0}}$

i. Déterminer l , a_0 et E_n .

ii. Calculer A . On donne : $\int_0^\infty r^n e^{-ar} dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$

iii. Tracer la probabilité de présence de l'électron en fonction de $\frac{r}{a_0}$.

Ex 03: (10 pts) $R_{n,l}(r) = A \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$

On a: l'éq radiale de l'atome d'H:

$$\frac{d^2 R_{n,l}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_{n,l}(r)}{dr} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E_n + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{n,l}(r) = 0$$

1) On connaît que la probabilité de présence de l'e dans tout l'espace est égale à l'unité:

$$\int_0^\infty |\Psi^2(x,y,z)| \cdot dv = 1 \quad \text{où} \quad dv = dx \cdot dy \cdot dz$$

$$\int_0^\infty |R_{n,l}^2(r)| \cdot r^2 dr = 1 \quad \text{et} \quad \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta = 1$$

avec: $\Psi(x,y,z) \rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi)$

où $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$

$$\begin{cases} dx \cdot dy \cdot dz \rightarrow r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \\ dv(x,y,z) \rightarrow dv(r, \theta, \varphi) \end{cases}$$

Compte tenu de la normalisation de la partie angulaire de la fonction d'onde, on trouve:

$$\int_0^\infty |R_{n,l}(r)| \cdot r^2 dr = 1$$

*1 Par définition, on écrit la probabilité de présence de l'e par unité de longueur: $P(r) = R_{n,l}^2(r) \cdot r^2$

d'où $\int_0^\infty P(r) \cdot dr = 1$

2-a) On calcule les dérivées: où $R_{n,l}(r) = \frac{A}{a_0} \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$

$$\frac{dR(r)}{dr} = \frac{A}{a_0} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad ; \quad \frac{d^2 R}{dr^2} = \frac{A}{a_0^2} \left(\frac{r}{2a_0} - 2 \right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

En reportant dans l'équation radiale, on trouve:

$$\left[\frac{2m}{\hbar^2} E_n + \frac{1}{a_0^2} \right] + \left((2 - l(l+1)) r^{-2} + \left(-\frac{2}{a_0} + \frac{2m \cdot e^2}{\hbar^2} \right) r^{-1} \right) \times \frac{A}{a_0} \cdot r e^{-\frac{2r}{a_0}} = 0$$

Cette eq est vérifiée pour toute valeur de r si:

$$\frac{2m}{\hbar^2} E_n + \frac{1}{a_0^2} = 0, \quad 2 - l(l+1) = 0, \quad \frac{2m \cdot e^2}{\hbar^2} - \frac{2}{a_0} = 0$$

On déduit: $a_0 = \frac{\hbar^2}{m \cdot e^2}$, $E_n = -\frac{m \cdot e^4}{2 \hbar^2}$, $l=1$

En éliminant la solution négative de l .

2-b: Je calcule la probabilité: $P(r) = \frac{A^2}{a_0^2} r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}}$

La cte A est déduite de la condition de normalisation

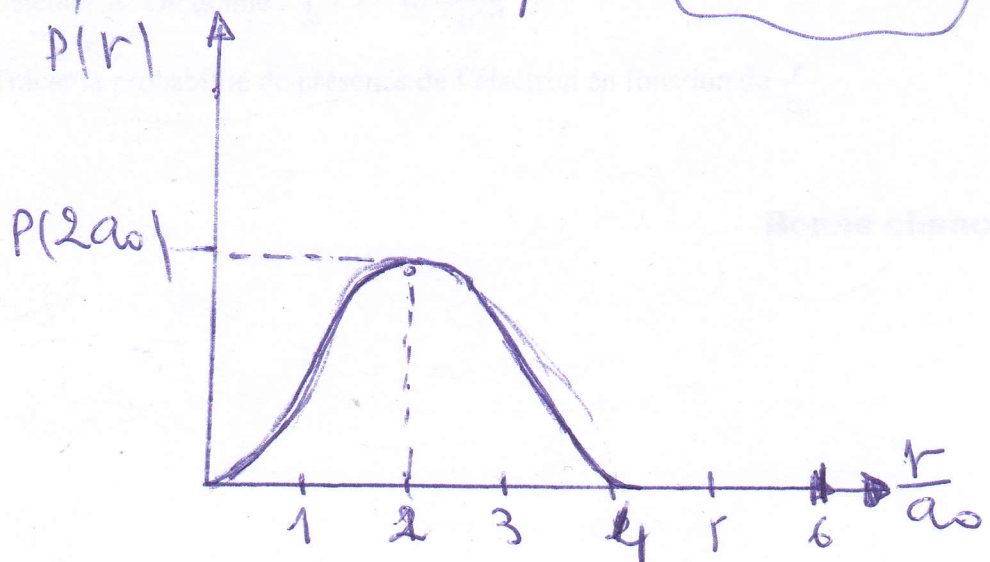
$$\int_0^\infty \frac{A^2}{a_0^2} r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = 1, \text{ d'où } \frac{A^2}{a_0^2} \left[\frac{4!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^5} \right] = 1$$

donc: $A = \frac{2}{\sqrt{3} a_0^{3/2}}$

2-c/ On détermine la 1^{ère} dérivée de la probabilité

$$\frac{dP}{dr} = \frac{A^2}{a_0^2} \left(4 - \frac{2r}{a_0} \right) r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

Cette fonction est s'annule pour $r = 2a_0$



Exercice 02

On considère un atome d'hydrogène dans l'état stationnaire suivant :

$$\Psi_{1s}(r) = N \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right), \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

1. Dédurre les nombres quantiques **n**, **l** et **m**, caractérisant l'état Ψ_{1s} considéré.
2. Ecrire l'équation de Schrödinger de l'électron de l'atome d'hydrogène où $V(r) = -\frac{e^2}{r}$.
3. Déterminer les valeurs propres du système dans cet état.
4. Déterminer le facteur de normalisation **N**.
5. Quelle est la probabilité de présence de l'électron de l'atome d'hydrogène entre $r=a_0$ et $r=3a_0$?
6. Etudier et tracer la courbe de la densité de probabilité de présence radiale de l'atome d'hydrogène ($D(r) = \frac{dP}{dr}$) en fonction de r. En déduire la position probable de l'atome d'hydrogène.

On donne :

$$\int_{r_1}^{r_2} r^n e^{-\alpha r} dr = -\frac{n!}{\alpha^{n+1}} \left[e^{-\alpha r} \sum_{k=0}^n \frac{(\alpha r)^k}{k!} \right]_{r_1}^{r_2}$$

Corrigé Type d'Exercice 02

On a:

$$\Psi_{1s}(r) = Ne^{\frac{-r}{a_0}}, a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e \cdot e^2}$$

$$n \in \mathbb{N}^*, 0 \leq l \leq n-1 \text{ et } -m \leq l \leq +m$$

1. Déduire les nombres quantiques n, l et m , caractérisant l'état considéré:

$$\Psi_{1s}(r) = \Psi_{1,0,0}(r) \Rightarrow n = 1, l = 0 \text{ et } m = 0$$

2. Ecrire l'équation de Schrödinger de l'électron de l'atome d'hydrogène :

On a: $\hat{H}\Psi = E\Psi$ où

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(r), V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

avec: $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ et $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

donc :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

3. Détermination les valeurs propres du système dans cet état:

la résolution de l'équation de Schrödinger avec les coordonnées cartésiennes (x, y, z) sont inadaptés, pour cela nous avons utilisé les coordonnées sphériques $(r, \theta, \varphi) \Rightarrow \Delta(x, y, z) \rightarrow \Delta(r, \theta, \varphi)$.

$$\text{donc : } \Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

Dans cet état, le laplacien ne dépend que de la partie radiale parce que pour $l = 0$ et $m = 0$ la partie angulaire devient une constante. donc, on a:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right) - \frac{e^2}{r} \right] \Psi_{1s}(r) = E\Psi_{1s}(r)$$

$$\text{on pose: } I = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi_{1s}(r)}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial (Ne^{\frac{-r}{a_0}})}{\partial r} \right)$$

$$I = \frac{1}{r^2 a_0^2} (r^2 - 2ra_0) Ne^{\frac{-r}{a_0}} = \frac{1}{r^2 a_0^2} (r^2 - 2ra_0) \Psi_{1s}(r)$$

$$I = \left(\frac{1}{a_0^2} - \frac{2}{a_0 r} \right) \Psi_{1s}(r) \text{ et } r = \frac{a_0 \hbar^2}{z} \Rightarrow r = a_0 (n = 1, z = 1)$$

$$\text{donc, } I = -\frac{1}{a_0^2} \Psi_{1s}(r)$$

$$II = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{a_0}$$

Donc:

$$E_1 = -\frac{\hbar^2}{2 * m_e} I + II = -\frac{\hbar^2}{2 * m_e} \left(-\frac{1}{a_0^2} \right) - \frac{e^2}{a_0}, \text{ avec } a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e \cdot e^2}$$

$$E_1 = -\frac{\hbar^2}{2 * m_e} \left(-\left(\frac{m_e * e^2}{\hbar^2} \right)^2 \right) - \left(\frac{m_e * e^4}{\hbar^2} \right) = -\frac{1}{2} \frac{e^4}{\hbar^2} m_e$$

$$E_1 = -\frac{1}{2} \frac{e^4}{\hbar^2}$$

4. Détermination le facteur de normalisation N:

On a la condition de normalisation suivante : $\int_0^\infty \Psi_{1s}^2(r) dV = 1$ et $V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Rightarrow dV = 4\pi r^2 dr$

$$\Rightarrow \int_0^\infty \Psi_{1s}^2(r) dV = \int_0^\infty N^2 e^{\frac{-2r}{a_0}} 4\pi r^2 dr = 1$$

$$= 4\pi N^2 \int_0^\infty e^{\frac{-2r}{a_0}} r^2 dr = 1$$

$$\text{On pose : } III = \int_0^\infty e^{\frac{-2r}{a_0}} r^2 dr = \frac{2!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^3} = \frac{1}{4} a_0^3$$

$$\text{On a : } 4\pi N^2 * \frac{1}{4} a_0^3 = 1 \Rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

$$\text{finalement, on trouve : } \Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{\frac{-r}{a_0}}$$

5. la probabilité de présence de l'électron de l'atome d'hydrogène entre $r = a_0$ et $r = 3a_0$ est :

Par définition, $dP = |\Psi|^2 dV$ pour l'O.A. 1s:

$$\Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{\frac{-r}{a_0}}; |\Psi|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{\frac{-2r}{a_0}} \text{ et } dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi.$$

D'où:

$$P = \int_{r=a_0}^{r=3a_0} \frac{1}{\pi a_0^3} e^{\frac{-2r}{a_0}} r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$P = \int_{r=a_0}^{r=3a_0} \frac{1}{\pi a_0^3} e^{\frac{-2r}{a_0}} r^2 dr * 4\pi = \frac{4}{a_0^3} \int_{r=a_0}^{r=3a_0} e^{\frac{-2r}{a_0}} r^2 dr$$

En effectuant le changement de variable $\frac{r}{a_0} = x$, on obtient :

$$P = \frac{4}{a_0^3} \int_{r=a_0}^{r=3a_0} e^{\frac{-2r}{a_0}} r^2 dr = 4 \int_1^3 x^2 e^{-2x} dx$$

$$P = 4 \int_1^3 x^2 e^{-2x} dx = -2 \left[\left(x^2 + x + \frac{1}{2} \right) e^{-2x} \right]_1^3$$

$$P = 0.61471$$

$$P\% = 61.471\%$$

Exercice 03

L'état fondamental de l'atome d'Helium avec interaction entre les électrons

1. Quelles orbitales sont occupées dans l'état fondamental de l'atome d'Helium.
2. Utilisez ces orbitales et construisez le déterminant de Slater Φ .
3. Calculez le déterminant et partagez la fonction afin d'obtenir un produit d'une fonction spatiale avec une fonction de spin.
4. Donnez l'opérateur Hamiltonien de l'atome d'Helium.
5. Donnez les contributions à l'énergie $\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle 1s | -\frac{1}{2} \Delta | 1s \rangle + \dots$ et démontrez que le résultat pour l'énergie de l'état fondamental que nous avons obtenu dans le cours est correct.

Corrigé Type d'Exercice 03

1. L'atome d'Hélium possède deux électrons. Dans son état fondamental, les deux électrons sont dans les deux spin-orbitales 1S.

2.
$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1S(1)\alpha(1) & 1S(2)\alpha(2) \\ 1S(1)\beta(1) & 1S(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

3.
$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} (1S(1)\alpha(1)1S(2)\beta(2) - 1S(2)\alpha(2)1S(1)\beta(1))$$
$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} (1S(1)1S(2))(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))$$

4.
$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

v) Commençons par éliminer les contributions de spin. Puisque l'opérateur H ne dépend pas du spin, nous pouvons intégrer séparément :

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \frac{1}{2} \langle (1S(1)1S(2))(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) | \hat{H} | (1S(1)1S(2))(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \rangle \\
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \frac{1}{2} \langle (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) | (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \rangle \langle 1S(1)1S(2) | \hat{H} | 1S(1)1S(2) \rangle \\
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \frac{1}{2} \left[\langle \alpha(1)\beta(2) | \alpha(1)\beta(2) \rangle - \langle \alpha(1)\beta(2) | \alpha(2)\beta(1) \rangle \right. \\
&\quad \left. - \langle \alpha(2)\beta(1) | \alpha(1)\beta(2) \rangle + \langle \alpha(2)\beta(1) | \alpha(2)\beta(1) \rangle \right] \langle 1S(1)1S(2) | \hat{H} | 1S(1)1S(2) \rangle \\
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \frac{1}{2} \left[\langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle \langle \beta(2) | \beta(2) \rangle - \langle \alpha(1) | \beta(1) \rangle \langle \alpha(2) | \beta(2) \rangle \right. \\
&\quad \left. - \langle \alpha(1) | \beta(1) \rangle \langle \alpha(2) | \beta(2) \rangle + \langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle \langle \beta(1) | \beta(1) \rangle \right] \langle 1S(1)1S(2) | \hat{H} | 1S(1)1S(2) \rangle \\
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \frac{1}{2} [1*1 - 0*0 - 0*0 + 1*1] \langle (1S(1)1S(2)) | \hat{H} | (1S(1)1S(2)) \rangle \\
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \langle 1S(1)1S(2) | \hat{H} | 1S(1)1S(2) \rangle
\end{aligned}$$

Nous pouvons maintenant séparer cette intégrale en contributions connues (comme fait dans le cours).

Rappel : $\hat{H}1S = E_1 1S$.

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \langle 1S(1)1S(2) | \hat{H} | 1S(1)1S(2) \rangle \\
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \langle 1S(1)1S(2) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} | 1S(1)1S(2) \rangle \\
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \langle 1S(1)1S(2) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} | 1S(1)1S(2) \rangle + \langle 1S(1)1S(2) | -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_2} | 1S(1)1S(2) \rangle \\
&\quad + \langle 1S(1)1S(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1S(1)1S(2) \rangle \\
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \langle 1S(2) | 1S(2) \rangle \langle 1S(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} | 1S(1) \rangle + \langle 1S(1) | 1S(1) \rangle \langle 1S(2) | -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_2} | 1S(2) \rangle \\
&\quad + \langle 1S(1)1S(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1S(2)1S(2) \rangle \\
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= 1*E_1 + 1*E_1 + J_{1S1S} \\
\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= 2E_1 + J_{1S1S}
\end{aligned}$$