

Travaux Dirigés n°2

Exercice 01

I) On considère la fonction $\Psi_0^n(x)$, la résolution de l'équation de Schrödinger d'un oscillateur harmonique à

l'état stationnaire (l'état fondamental) selon une dimension : $\Psi_0^n(x) = N \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot \omega}{2\hbar} \cdot x^2\right)$

- Déterminer le facteur de normalisation de la fonction $\Psi_0^n(x)$
- Ecrire l'équation de Schrödinger d'un oscillateur harmonique, où $\tilde{V}(x) = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \omega^2 \cdot x^2$
- Donner l'expression analytique de l'énergie qui correspond cet état du système.

II) L'opérateur hamiltonien d'un oscillateur anharmonique est défini comme suit : $H = H_0 + H' = H_0 + x^4$

- Calculer la correction d'énergie au premier ordre d'un niveau non-dégénéré.
- Déduire l'énergie totale

On donne :
$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1 \times 3 \times 5 \times \dots \times (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2n+1}}}$$

Les énergies accessibles par l'oscillateur sont : $E_n = \hbar \cdot \omega \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right)$ avec n entier positif ou nul

Exercice 02

Pour étudier l'hydrogène dans son état fondamental, on choisit la fonction sur la base $\Psi_{1s}(r)$ telle que :

$$\Psi_{1s}(r) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \exp(-\alpha \cdot r)$$

- Calculer l'énergie cinétique.
- Calculer l'énergie d'attraction nucléaire, où $V(r) = -\frac{1}{r}$
- Déduire l'énergie totale de l'hamiltonien H .

On donne : $dv = r^2 dr \cdot \sin \theta d\theta \cdot d\varphi$ et $[0 \leq r \leq \infty, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi]$ $\int_0^\infty r^n e^{-ar} dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$

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

Exercice 03

Pour étudier l'hydrogène dans son état fondamental, on choisit la fonction d'essai $\psi(\alpha)$ telle que :

$$\Psi(\alpha) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2)$$

- Calculer l'énergie moyenne en fonction de α , où $V(r) = -\frac{1}{r}$.
- Pour quelle valeur de α , l'énergie est-elle minimale ? On donne :

$$\int_0^\infty r e^{-ar^2} dr = \frac{1}{2a} \quad \int_0^\infty r^3 e^{-ar^2} dr = \frac{1}{2a^2} \quad \int_0^\infty r^{2n} e^{-ar^2} dr = \frac{1 \times 3 \times 5 \times \dots \times (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}$$

Exercice 04

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 05 (supplémentaire) : **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 : $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$

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

$$\left\langle \varphi_{1s}(r_i) \left| \hat{h}_i \right| \varphi_{1s}(r_i) \right\rangle = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha ; \left\langle \varphi_{1s}(r_i) \left| -\frac{e^2}{r_i} \right| \varphi_{1s}(r_i) \right\rangle = -\alpha \text{ et } \left\langle \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) \right\rangle = \frac{5}{8} \alpha$$

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 06 (supplémentaire) : **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 : $\Psi(r) = \varphi(r_1) \varphi(r_2)$

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

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

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