

## *Travaux Dirigés n<sup>o</sup>2*

### Exercice 01

- I) On considère la fonction  $\Psi_0^0(x)$ , la résolution de l'équation de Schrödinger d'un oscillateur harmonique à l'état stationnaire (l'état fondamental) selon une dimension :

$$\Psi_0^0(x) = N \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot \omega}{2\hbar} \cdot x^2\right)$$

1. Déterminer le facteur de normalisation de la fonction  $\Psi_0^0(x)$
2. Ecrire l'équation de Schrödinger d'un oscillateur harmonique, où  $\hat{V}(x) = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \omega^2 \cdot x^2$
3. 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 :

$$H = H_0 + H_1 = H_0 + x^4$$

1. Calculer la correction d'énergie au premier ordre d'un niveau non-dégénéré.
2. 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 :

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

1. Calculer l'énergie cinétique.
2. Calculer l'énergie d'attraction nucléaire.
3. Déduire l'énergie totale de l'hamiltonien  $\mathbf{H}$ .
4. Pour quelle valeur de  $\alpha$ , l'énergie est-elle minimale ?

### Exercice 03

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

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

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

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

### 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

- Poser l'équation matricielle qui résulte de l'application du principe des variations.
- Déterminer les niveaux d'énergie associés aux états  $\psi_1$  et  $\psi_2$  de l'ion  $H_2^+$ .
- Déterminer l'expression des deux orbitales moléculaires  $\psi_1$  (O. liante) et  $\psi_2$  (O. anti-liante)
- 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 :  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$

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

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

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

- 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

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

- En déduire la valeur optimale du paramètre  $\alpha$
- Déterminer la valeur de l'énergie du système en fonction de valeur du paramètre  $\alpha$

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

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

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

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