

1 Rappels sur le principe variationnel pour l'état fondamental

(Voir [1]). Soit \hat{H} un opérateur auto-adjoint de spectre discret $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$ avec les niveaux d'énergie $E_0 < E_1 \leq E_2, \dots$, et soit $|\phi\rangle$ un **état quantique quelconque**. On montre que

$$E_\phi = \frac{\langle \phi | \hat{H} \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_0 \quad (1)$$

et que l'égalité est obtenue si et seulement si $|\phi\rangle = c|\psi_0\rangle$ avec $c \in \mathbb{C}$.

Cette propriété est à la base de la "**méthode variationnelle**" qui consiste à trouver une approximation de l'état fondamental ψ_0 et de son énergie E_0 , en effectuant les étapes suivantes :

1. Choisir judicieusement un ensemble d'états quantiques $\{|\phi_\lambda\rangle\}_\lambda$ dépendant d'un paramètre λ ,
2. Calculer l'énergie moyenne $E(\lambda) = \frac{\langle \phi_\lambda | \hat{H} \phi_\lambda \rangle}{\langle \phi_\lambda | \phi_\lambda \rangle}$ de chaque état de cet ensemble,
3. Trouver λ^* qui réalise le minimum d'énergie $E(\lambda^*) = \min_\lambda (E(\lambda))$. D'après (1), $E(\lambda^*) \geq E_0$. Alors $E(\lambda^*)$ et $|\phi_{\lambda^*}\rangle$ sont considérés comme une "approximation" respectivement de E_0 et de ψ_0 .

2 Etats électroniques de l'Helium

L'atome d'Helium possède un noyau de charge $Z = 2$ et deux électrons en orbite. On note He^+ , et He^{++} l'atome dans les états ionisés. En chimie quantique, on utilise : 1 Hartree = 1 u.a. = $m_e e^4 / (4\pi\epsilon_0 \hbar)^2 = 27,2$ eV. et 1 Bohr = $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (m_e e^2) = 5,3 \cdot 10^{-11} m$. On mesure expérimentalement une énergie électronique totale de l'état fondamental $E_0^{exp} = E(He) = -2,905$ u.a., et des énergies d'ionisation $T_1^{exp} = E(He^+) - E(He) = 0,904$ u.a., $T_2^{exp} = E(He^{++}) - E(He^+) = 2,0$ u.a. On rappelle que le Hamiltonien d'un électron seul autour d'un noyau de charge Z est :

$$H_{0,Z} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

et que les niveaux d'énergie de cet atome "hydrogénoïde" sont

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ u.a.}, \quad n = 1, 2, \dots$$

1. Dans l'approximation d'électrons indépendants sans interaction mutuelle, écrire le Hamiltonien électronique H_0 de l'atome d'Helium. Quels résultats obtient-on pour E_0, T_1, T_2 ? Comparer aux résultats expérimentaux ?
2. On note r_{12} la distance entre les deux électrons, et on tient compte maintenant du potentiel d'interaction en $1/r_{12}$ entre les deux électrons, en le traitant par la théorie des perturbations au 1er ordre. Ecrire le Hamiltonien électronique H de l'atome d'Helium en identifiant H_0 et le terme "perturbatif". Aide : en notant $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)$ la fonction d'onde des deux électrons, chacun dans l'état 1s, on utilisera le résultat : $\langle \Phi | 1/r_{12} | \Phi \rangle = \frac{5}{8} Z/a_0$. Quels résultats obtient-on pour E_0, T_1, T_2 ? Comparer aux résultats expérimentaux ? Cette démarche est-elle justifiée ?
3. Plutôt que de pousser plus loin le calcul des perturbations, on recherche une solution variationnelle de la forme

$$\Phi_{Z^*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{Z^*}(\vec{r}_1)\phi_{Z^*}(\vec{r}_2)$$

où $\phi_{Z^*}(\vec{r})$ est la fonction d'onde d'un électron dans l'état 1s, autour d'un noyau de charge $Z^* \in \mathbb{R}$. Rappel : la méthode variationnelle consiste à considérer Z^* comme un paramètre réel ajustable, à calculer l'énergie moyenne $E(Z^*) = \langle \Phi_{Z^*} | H | \Phi_{Z^*} \rangle$, et à chercher Z^* qui minimise la fonction $E(Z^*)$. Appliquer cette méthode. Aide : décomposer astucieusement le Hamiltonien H en faisant apparaître H_{0,Z^*} et utiliser $\langle \Phi | 1/r_1 | \Phi \rangle = Z^*/a_0$. Quels résultats obtient-on pour Z^*, E_0, T_1, T_2 ? Comparer aux résultats expérimentaux ? Interprétation de Z^* ?

3 Approximation semi-classique W.K.B.

Pour un problème à un degré de liberté, décrit par un Hamiltonien $H(x, p)$, l'**approximation W.K.B.** (Wentzel–Kramers–Brillouin) dit que le niveau d'énergie E_n de l'opérateur quantique \hat{H} est donné par

$$S(E_n) \simeq 2\pi\hbar(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, \dots$$

où $S(E)$ est la surface englobée par la trajectoire classique d'énergie E dans l'espace de phase (x, p) .

1. Utilisant le principe d'incertitude ou le modèle de l'oscillateur harmonique, justifier heuristiquement cette approximation pour n grand. (voir TD 2 et TD 3).
2. On considère une particule de masse m se déplaçant à une dimension dans un potentiel

$$V(x) = 0, \quad \text{si } |x| > a \\ = -V_0 \left(1 - \frac{|x|}{a} \right) \quad \text{si } |x| \leq a$$

avec $V_0 > 0$. Utiliser l'approximation W.K.B. pour trouver les niveaux d'énergies discrets, dans le cas $mV_0a^2/\hbar^2 = 50$. (Remarque : pour ce problème un calcul "exact" peut se faire avec les fonctions de Airy et raccordements).

Références

- [1] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Mécanique quantique*.