Corrigé du TD n°10

Le principe variationnel

on décompose : $|\phi\rangle = \sum_n \phi_n |\psi_n\rangle$, $\phi_n \in \mathbb{C}$.

alors $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_n |\phi_n|^2 E_n$

et $\langle \phi | \phi \rangle = \sum_n |\phi_n|$

or pour $n \geqslant 1$, $E_n > E_0$ donc

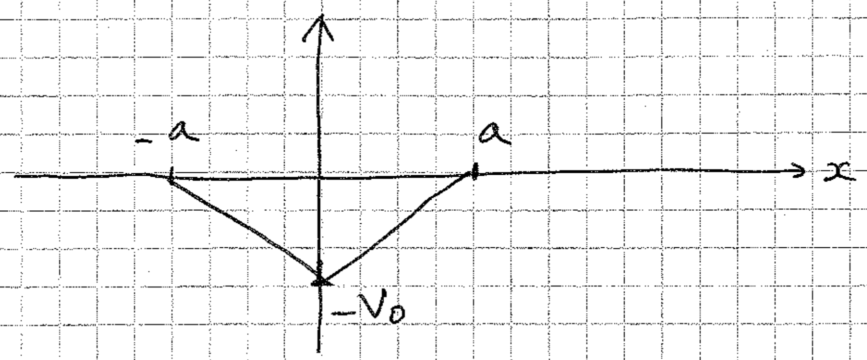
$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geqslant E_0 \left(\sum_n |\phi_n|^2 \right) = E_0 \langle \phi | \phi \rangle$$

soit $E_\phi = \dfrac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geqslant E_0$

en fait si $\phi_n \neq 0$ pour $n \geqslant 1$, alors $E_\phi > E_0$.

et $E_\phi = E_0$ ssi $|\phi\rangle = c \cdot |\psi_0\rangle$, $c \in \mathbb{C}$.

Approximation semi-classique WKB



On attend des niveaux discrets éventuellement pour

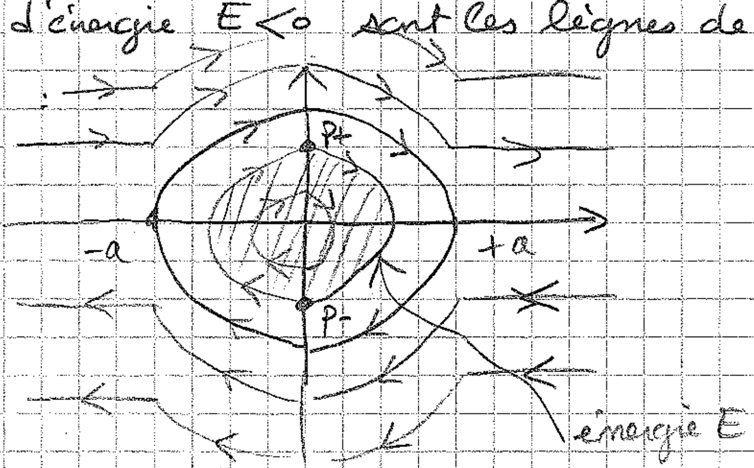
$$E < \lim_{x \to \infty} V(x) = 0.$$

Pour $E > 0$, il y a du spectre continu.

- Hamiltonien classique $\quad H(x,p) = \dfrac{p^2}{2m} + V(x)$

$$= \frac{p^2}{2m} - V_0\left(1 - \frac{|x|}{a}\right) \quad : \text{si } |x| \leq a$$

Les trajectoires classiques d'énergie $E<0$ sont les lignes de niveau de $H(x,p) = E$:



- pour $-a<x<0$:

$$E = \frac{p^2}{2m} - V_0\left(1 + \frac{x}{a}\right)$$

: parabole $x_-(p)$

- pour $0<x<a$:

$$E = \frac{p^2}{2m} - V_0\left(1 - \frac{x}{a}\right) \quad : \text{parabole } x_+(p) = a\left(\frac{1}{V_0}\left(E - \frac{p^2}{2m}\right) + 1\right)$$

Soit $S(E) = \displaystyle\int_{p_-}^{p_+} dp\left(-x_-(p) + x_+(p)\right)$: la surface hachurée, encerclée par la trajectoire d'énergie E.

$$= 2.\int_{p_-}^{p_+} dp\, x_+(p) = 4.\int_0^{p_+} dp\, x_+(p) \qquad p_\pm = \pm\sqrt{2m(E+V_0)}$$

$$= 4 \cdot a \left[\left(1 + \frac{E}{V_0}\right)p - \frac{p^3}{6mV_0}\right]_0^{p_+}$$

$$= \frac{8\sqrt{2}}{3}\, a \sqrt{m}\, \frac{(E+V_0)^{3/2}}{V_0}$$

L'approximation W.K.B. dit que le niveau d'énergie E_n, $n \in \mathbb{N}$, avec $E_n < 0$, est donné par :

$$S(E_n) = 2\pi\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$\Longleftrightarrow \quad \frac{8\sqrt{2}}{3}\, a\sqrt{m}\, \frac{(E_n + V_0)^{3/2}}{V_0} = 2\pi\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$\Longleftrightarrow \quad \left(\frac{E_n}{V_0}\right) = \left[\frac{3^2}{2^7}\,(2\pi)^2\left(n + \frac{1}{2}\right)\cdot\left(\frac{\hbar^2}{a^2 m V_0}\right)\right]^{1/3} - 1$$

si $\dfrac{a^2 m V_0}{\hbar^2} = 50$, voici les niveaux obtenus $n = 0, \dots, 17$

$E_0 = -0.657 \cdot V_0$	$E_9 = -0.192 \cdot V_0$
$E_1 = -0.563 \cdot V_0$	$E_{10} = -0.164 \cdot V_0$
$E_2 = -0.482 \cdot V_0$	$E_{11} = -0.138 \cdot V_0$
$E_3 = -0.420 \cdot V_0$	$E_{12} = -0.114 \cdot V_0$
$E_4 = -0.370 \cdot V_0$	$E_{13} = -0.09 \cdot V_0$
$E_5 = -0.326 \cdot V_0$	$E_{14} = -0.06 \cdot V_0$
$E_6 = -0.288 \cdot V_0$	$E_{15} = -0.04 \cdot V_0$
$E_7 = -0.253 \cdot V_0$	$E_{16} = -0.02 \cdot V_0$
$E_8 = -0.221 \cdot V_0$	$E_{17} = -0.01 \cdot V_0$

<u>rem</u> : pour ce problème un calcul "exact" peut se faire avec des fonctions de Airy et raccordements.

Etats électroniques de l'Helium

① Modèle de l'atome d'Hydrogène avec charge du noyau $Z = 2$

$$\longrightarrow \quad E_n = -\frac{m_e}{2\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2}$$

$$= -u \cdot \frac{Z^2}{2n^2} = -u \cdot \frac{2}{n^2}$$

unité atomique

donc pour $n = 1$, niveau $1s$ contenant les 2 e^- :

$\uparrow\downarrow$ $1s$ (E_1)

cad $E_0 = 2E_1$

$= -4$ u.a. (au lieu de $-2{,}905$ u.a.)

et $E(He^+) = E_1 = -2$ u.a

$E(He^{++}) = 0$

donc $T_1 = 2$ u.a. (au lieu de 0.904 u.a.)

$T_2 = 2$ u.a. (correct)

②

$$H = H_0 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

$\longleftarrow$ interact° entre e^-

avec
$$\begin{cases} H_{0_1} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} & \text{pour } e^-_1 \\ H_{0_2} = \text{idem} & \text{pour } e^-_2 \end{cases}$$

$$H_0 = H_{0_1} + H_{0_2}$$

dans la quest° 1, les e^- sont dans l'état :

$$\Phi = \phi_1 \cdot \phi_2$$

où ϕ_i est la fonct° d'onde de l'e^-_i dans l'état $1s$.

au 1^er^ ordre de la théorie des perturbations :

$$E_0 = \underbrace{(2E_1)}_{\text{résultat non perturbé de } H_0 \ ①} + \langle \phi | V | \phi \rangle$$

$$= 2E_1 + \frac{5}{8}\frac{Z}{a_0}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

$$= 2E_1 + \frac{5}{8} Z . u = -\frac{11}{4} \text{ u.a}$$

$$= -2{,}75 \text{ u.a.} \quad (\text{au lieu de } -2{,}905 \text{ u.a})$$

$T_1 = -2 + 2{,}75 = 0{,}75$ u.a (au lieu de $0{,}904$ u.a)
c'est mieux

$T_2 = 2.0$ u.a inchangé.

les résultats sont meilleurs, mais la correcto est assez forte et non négligeable devant E_0. la théorie des perturbation n'est pas vraiment justifiée.

③

$$H = \underbrace{\left(\frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m_e} - \frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \right) + \left(\frac{\vec{p}_2^{\,2}}{2m_e} - \frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} \right)}_{H_0^*}$$

$$+ (Z^* - Z)\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{12}}$$

or $H_0^* | \phi_{Z^*} \rangle = - u . Z^{*2} | \phi_{Z^*} \rangle$

donc

$$\langle E \rangle = \langle \phi_{Z^*} | H | \phi_{Z^*} \rangle = \left(-Z^{*2} + (Z^* - Z) 2Z^* + \frac{5}{8} Z^* \right) . u$$

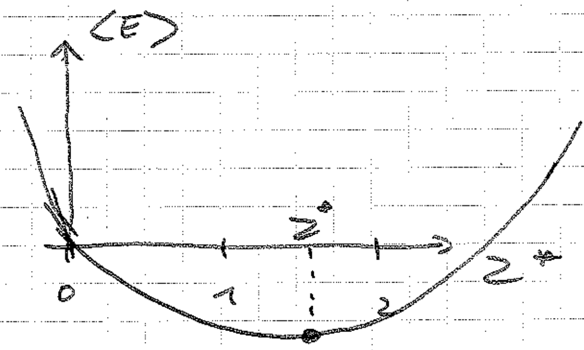
$$= Z^* \left(Z^* - 2Z + \frac{5}{8} \right)$$

$\langle E \rangle (Z^*)$ est minimum pour :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial Z^*} = 0 \iff Z^* = Z - \frac{5}{16}$$

cad $Z^* = \frac{27}{16} = 1,687$

courbe :



et alors

$$\langle E \rangle = -\frac{3^6}{2^8} = -2,848 \text{ u.a.}$$

donc on trouve

$$E_0 = -2,848 \text{ u.a} \quad (\text{au lieu de de } -2,905 \text{ u.a})$$

cad erreur de 2 % seulement

$$T_1 = -2 + 2,848$$
$$= 0,848 \quad (\text{au lieu de } 0.904 \text{ u.a})$$

- interprétat$^{\text{o}}$ de $Z^* = 1,687$: c'est la charge ($Z = 2$) effective du noyau ressentie par chacun des e^-. la charge $Z = 2$ est écrantée par l'autre e^-.

Rem : dans cette approximation, on traite encore les 2 e^- comme un produit d'orbitales ; mais on tient compte de l'interaction entre les e^- en moyenne.