

## 1 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**. Montrer 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  $c \in \mathbb{C}$ .

Note : dans le problème suivant, cette propriété est à la base de la "**méthode variationnelle**" qui consiste à trouver une approximation de l'état fondamental  $\psi_0$  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  $\lambda$ ,
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  $\lambda^*$  qui réalise le minimum d'énergie  $E(\lambda^*) = \min_\lambda (E(\lambda))$ . Alors d'après (1),  $E(\lambda^*) \geq E_0$ .  $E(\lambda^*)$  et  $|\phi_{\lambda^*}\rangle$  sont considérés comme une approximation respectivement de  $E_0$  et de  $\psi_0$ .

## 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

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

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*.