Exercice 1 *Méthode variationnelle*

On considère le problème d'un puits de potentiel infini en dimension un défini par:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si} \quad |x| < a \\ +\infty & \text{si} \quad |x| \geq a \end{cases}$$

On se propose de chercher une valeur approchée de l'énergie du fondamental par la méthode variationnelle. A cet effet, on considère les fonctions

$$\psi_\lambda(x) = a^\lambda - |x|^\lambda, \qquad \lambda > 1$$

1. Calculer $\langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle$.

$$\begin{aligned} \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle &= \int_{\mathbb{R}} |\psi_\lambda(x)|^2 dx = \int_{-a}^{a} \left(a^\lambda - |x|^\lambda \right)^2 dx = 2 \int_0^a \left(a^\lambda - x^\lambda \right)^2 dx \\ &= 2 \left(a^{2\lambda+1} - 2a^\lambda \frac{a^{\lambda+1}}{\lambda+1} + \frac{a^{2\lambda+1}}{2\lambda+1} \right) = 4a^{2\lambda+1} \frac{\lambda^2}{(\lambda+1)(2\lambda+1)} \end{aligned} \tag{1}$$

2. Déterminer la valeur de λ qui minimise l'énergie et la comparer avec l'énergie exacte du fondamental, en déduire l'erreur relative. Calculons d'abord

$$\begin{aligned} \langle \psi_\lambda | H | \psi_\lambda \rangle &= \int_{\mathbb{R}} \psi_\lambda^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi_\lambda(x) dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \int_0^a \left(a^\lambda - x^\lambda \right) \frac{d^2}{dx^2} \left(a^\lambda - x^\lambda \right) dx \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} 2 \int_0^a \left(a^\lambda - x^\lambda \right) \lambda(\lambda-1) x^{\lambda-2} dx \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} 2 \left(a^\lambda \lambda(\lambda-1) \frac{a^{\lambda-1}}{\lambda-1} - \lambda(\lambda-1) \frac{a^{2\lambda-1}}{2\lambda-1} \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{m} a^{2\lambda-1} \frac{\lambda^2}{2\lambda-1} \end{aligned} \tag{2}$$

Avec (1) et (2), on peut calculer la valeur moyenne de l'énergie pour l'état $|\psi_\lambda\rangle$ qui est donnée par

$$E_{\text{var}}(\lambda) = \frac{\langle \psi_\lambda | H | \psi_\lambda \rangle}{\langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{4a^2} \frac{(\lambda+1)(2\lambda+1)}{2\lambda-1} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{4a^2} \frac{2\lambda^2+3\lambda+1}{2\lambda-1} \tag{3}$$

L'énergie minimale est donc atteinte pour la valeur de λ qui minimise $\frac{2\lambda^2+3\lambda+1}{2\lambda-1}$. Pour calculer ce λ, on pose

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{2\lambda^2+3\lambda+1}{2\lambda-1} = \frac{(4\lambda+3)(2\lambda-1) - 2(2\lambda^2+3\lambda+1)}{(2\lambda-1)^2} = \frac{(4\lambda^2-4\lambda-5)}{(2\lambda-1)^2}$$

En exigeant que le numérateur s'annule, on trouve les racines $\lambda_{+,-} = \frac{1\pm\sqrt{6}}{2}$, et puisqu'on veut $\lambda > 1$, on garde la racine positive

$$\lambda_+ = \frac{1+\sqrt{6}}{2} \approx 1.72$$

Comme la fonction $\frac{2\lambda^2+3\lambda+1}{2\lambda-1}$ diverge pour $\lambda \to \infty$, alors que sa dérivée est négative pour $\lambda \to 1$, on peut constater qu'elle atteint son minimum au point λ_+. En injectant λ_+ dans (3), on trouve

$$E_{\mathrm{var}}(\lambda_+) = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{4a^2}\left(5+2\sqrt{6}\right)$$

La comparaison avec l'énergie exacte du fondamental

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{4a^2}$$

donne une erreur relative de

$$\frac{E_{\mathrm{var}}(\lambda_+)}{E_0} = \frac{5+2\sqrt{6}}{\pi^2} \approx 1.00298$$

On voit donc que notre fonction variationnelle – pourtant toute simple – donne une énergie remarquablement proche de l'énergie exacte du fondamental. On s'attend donc à ce que $|\psi_{\lambda_+}\rangle$ décrive de manière précise la physique du fondamental.

Exercice 2 *Atomes à 2 électrons*

1. La fonction d'onde associée à 2 électrons sur l'orbitale $1s$ doit être globalement antisymétrique on a donc

$$\psi_{1s^2}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{1s}(\mathbf{x}_1)\,\chi_{1,+}\varphi_{1s}(\mathbf{x}_2)\,\chi_{2,-} - \varphi_{1s}(\mathbf{x}_1)\,\chi_{1,-}\varphi_{1s}(\mathbf{x}_2)\,\chi_{2,+}\right) \tag{4}$$

   ou en notation ket

$$\left|1s^2\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|1s,\uparrow\rangle\,|1s,\downarrow\rangle - |1s,\downarrow\rangle\,|1s,\uparrow\rangle\right) \tag{5}$$

   comme donné par le déterminant de Slater.

2. L'énergie associée à 1 électron sur l'orbitale $1s$ est

$$E_1 = -\frac{1}{2}\frac{Z^2e^2}{a_B} \tag{6}$$

   Il est donc clair que pour 2 éléctrons sur l'orbitale $1s$ qui n'interagissent pas alors l'énergie associée est simplement $2E_1$.

3. La correction d'ordre 1 à l'énergie $E^{(1)}$ est comme toujours la valeur moyenne de l'opérateur de perturabation sur l'état non perturbé $\left|1s^2\right\rangle$ à savoir

$$E^{(1)} = \left\langle 1s^2 \right| \frac{e^2}{r_{12}} \left| 1s^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} \langle 1s\uparrow, 1s\downarrow | \frac{e^2}{\hat{r}_{12}} | 1s\uparrow, 1s\downarrow \rangle + \langle 1s\uparrow, 1s\downarrow | \frac{e^2}{\hat{r}_{12}} | 1s\downarrow, 1s\uparrow \rangle \\ \langle 1s\downarrow, 1s\uparrow | \frac{e^2}{\hat{r}_{12}} | 1s\downarrow, 1s\uparrow \rangle + \langle 1s\downarrow, 1s\uparrow | \frac{e^2}{\hat{r}_{12}} | 1s\uparrow, 1s\downarrow \rangle \end{array} \right] \tag{7}$$

La perturbation n'agit ici que sur la position et pas sur le spin donc on a en fait simplement

$$E^{(1)} = \langle 1s1s | \frac{e^2}{\hat{r}_{12}} | 1s1s \rangle = \frac{Z^6}{a_B^6} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \frac{e^2}{r_{12}} \left[2e^{-Zr_1/a_B} Y_0^0\left(\theta_2, \phi_2\right) \right]^2 \left[2e^{-Zr_2/a_B} Y_0^0\left(\theta_2, \phi_2\right) \right]^2 \tag{8}$$

Ayant $Y_0^0\left(\theta, \phi\right) = 1\sqrt{4\pi}$ et $r_{12} = \sqrt{r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos\left(\theta_{12}\right)}$ avec $\theta_{12} = \theta_2 - \theta_1$ on doit intégrer

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{\pi a_B^{-6} e^2}{Z^{-6}} \int r_1^2 r_2^2 \sin\left(\theta_1\right) \sin\left(\theta_2\right) dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 \frac{e^{-2Zr_1/a_B} e^{-2Zr_2/a_B}}{\sqrt{r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos\left(\theta_{12}\right)}} && (9) \\ &= \frac{\pi a_B^{-6} e^2}{Z^{-6}} \int r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\cos\theta_1 d\cos\theta_2 \frac{e^{-2Zr_1/a_B} e^{-2Zr_2/a_B}}{\sqrt{r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos\left(\theta_{12}\right)}} && (10) \end{aligned}$$

Cette intégrale est en fait assez fastidieuse à calculer et il est commode d'utiliser dans ce cadre l'identité

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} P_l\left(\cos\theta\right) \tag{11}$$

avec $r_< = \min\left(r_1, r_2\right)$, $r_> = \max\left(r_1, r_2\right)$, $\theta_{12} = \mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{x}_2 / \left(r_1 r_2\right)$ et

$$P_l\left(\cos\theta_{12}\right) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} Y_l^{m*}\left(\theta_1, \phi_1\right) Y_l^m\left(\theta_2, \phi_2\right) \tag{12}$$

Dans notre cas seules les valeur $l = 0$ et $m = 0$ interviennent et on obtient

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{16 e^2 a^{-6}}{Z^{-6}} \int_2^{\infty} \frac{r_1^2 r_2^2}{r_>} dr_1 dr_2 e^{-2Z\left(r_1 + r_2\right)/a_B} && (13) \\ &= \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{a_B} && (14) \end{aligned}$$

L'énergie perturbative totale à l'ordre 1 est donc

$$E_{\text{per}}^{(1)} = -\frac{Z^2 e^2}{a_B} + \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{a_B} \tag{15}$$

4. Ayant $Z' \neq Z$, la fonction d'essai n'est bien sure plus un état propre de $\hat{H}_0$. On trouve

$$\left\langle 1s^{2\prime} \right| \hat{H}_0 \left| 1s^{2\prime} \right\rangle = \frac{Z' e^2}{2a_B} - \frac{ZZ' e^2}{a_B} \tag{16}$$

D'autre part l'action du terme d'interaction est triviale est se trouve par substitution $Z \to Z'$ dans le résultat de la question 3 à savoir

$$\left\langle 1s'1s' \right| \frac{e^2}{\hat{r}_{12}} \left| 1s'1s' \right\rangle = \frac{5}{8} \frac{Z' e^2}{a_B} \tag{17}$$

Et donc finalement on trouve

$$E_{\text{var}} = \left\langle 1s'1s' \right| \hat{H} \left| 1s'1s' \right\rangle = \frac{e^2}{a_B} \left[2 \left(\frac{Z'^2}{2} - ZZ' \right) + \frac{5}{8} Z' \right] \tag{18}$$

Puis on cherche à minimiser E_{var} par rapport à Z' en résolvant

$$\frac{dE_{\text{var}}}{dZ'} = 0 \to Z'_{\text{min}} = Z - \frac{5}{16} \tag{19}$$

En injectant Z'_{min} dans E_{var} on obtient

$$E_{\text{var}}^{\text{min}} = -\frac{e^2 (16Z - 5)^2}{256 a_B} \tag{20}$$

5. Ayant $Z = 1$, $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C, $a_B = 5.29 \times 10^{-11}$ m et 1 eV=1.602×10^{-19} J, on trouve

$$\begin{aligned} E_{\text{per}}^{(1)}(\mathrm{H}^-) &= -10.15\text{eV} && (21)\\ E_{\text{var}}^{\text{min}}(\mathrm{H}^-) &= -12.79\text{eV} && (22)\\ E_{\text{per}}^{(1)}(\mathrm{He}) &= -74.42\text{eV} && (23)\\ E_{\text{var}}^{\text{min}}(\mathrm{He}) &= -77.06\text{eV} && (24) \end{aligned}$$

Il est clair que la méthode perturbative est peu adaptée dans le sens où la perurbation n'est pas faible ici. La méthode variationelle est beaucoup plus fiable mais requiert de deviner la forme de la solution à l'avance. On aurait pu utiliser une fonction d'essai à plusieurs paramètres pour améliorer le résultat.