

Exercice 1 *Puits de Potentiel*

On considère le problème d'un puits de potentiel infini en 1D défini par:

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

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

$$\psi_\lambda(x) = \begin{cases} a^\lambda - |x|^\lambda & \text{si } |x| < a \\ 0 & \text{si } |x| \geq a \end{cases}$$

On rappelle que la condition $\lambda > 1$ est imposée du fait que la dérivée d'une fonction d'onde est de manière générale continue en tous points où le potentiel est continu (ou n'a qu'un saut fini).

1. Calculer $\langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle$.
2. Déterminer la valeur de λ qui minimise l'énergie. Comparer avec l'énergie exacte du fondamental, et en déduire l'erreur relative.

Rappel : L'énergie exacte du fondamental est donnée par $E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{4a^2}$

Exercice 2 *Atomes à 2 électrons*

Le traitement quantique des orbitales atomiques pour les atomes à plusieurs électrons est complexe. En effet, en plus du potentiel central imposé par la charge nucléaire, les électrons interagissent entre eux à travers un potentiel répulsif Coulombien. Les méthodes approximées deviennent dans ce contexte des atouts majeurs pour une description analytique du problème.

Considérons l'Hamiltonien $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ défini comme

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}}{2m} - Z \frac{e^2}{r_i} \right); \quad \hat{V} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Z est le numéro atomique et on note $r_i = |\mathbf{x}_i|$ et $r_{ij} = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$. \hat{H}_0 tient compte de l'énergie cinétique des électrons et de leur interaction avec le noyau alors que \hat{V} traduit leur interaction mutuelle. On rappelle que pour un électron, on a 2 possibilités pour la fonction d'onde à savoir $\psi_{1s,+}(\mathbf{x}_i) = \varphi(\mathbf{x}_i) \chi_{i,+}$ et $\psi_{1s,-}(\mathbf{x}_i) = \varphi(\mathbf{x}_i) \chi_{i,-}$ ou en notation ket: $|1s, \uparrow\rangle$ et $|1s, \downarrow\rangle$.

1. Construire la fonction d'onde antisymétrique $\psi_{1s^2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ associée au ket $|1s^2\rangle$ à 2 électrons basée sur ces 2 états.

2. Donnez l'énergie propre de l'Hamiltonien non-perturbé \hat{H}_0 associée à $|1s^2\rangle$ c'est à dire sans interaction électron-électron.
3. En utilisant la théorie des perturbations déterminez la correction d'énergie $E^{(1)}$ à l'ordre 1 imposée par \hat{V} . Pour cela on rappelle que $\varphi_{1s}(\mathbf{x}) = a^{-3/2}2e^{-r/a}Y_0^0(\theta, \phi)$ avec $a = a_B/Z$ où a_B est le rayon de Bohr de l'atome et on utilisera la relation

$$\int \frac{\sin(\theta)}{\sqrt{a - b \cos(\theta)}} d\theta = \frac{2\sqrt{a - b \cos(\theta)}}{b}$$

où a et b sont des constantes. On doit obtenir:

$$E^{(1)} = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{a_B}$$

4. Considérons maintenant la fonction d'essai $\varphi_{1s}'(\mathbf{x}) = \left(\frac{Z'}{a_B}\right)^{3/2} e^{-Z'r/a_B}$ où Z' est un numéro atomique effectif libre et tel que $Z' \neq Z$. Donnez dans ce contexte l'énergie associée à une seule particule déterminée par \hat{H}_0 . Construisez comme à la question 1 la fonction d'onde $\psi'_{1s^2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ à 2 électrons basées sur $\varphi_{1s}'(\mathbf{x})$. En appliquant le principe variationnel, trouvez la valeur de Z' qui minimise l'énergie $E_{\text{var}} = \langle \psi'_{1s^2} | \hat{H} | \psi'_{1s^2} \rangle$ que l'on explicitera également.
5. Experimentalement on trouve respectivement pour l'ion H^- et l'élément He des énergies $E_{\text{exp}}(\text{H}^-) = 14.36$ eV et $E_{\text{exp}}(\text{He}) = 78.62$ eV. Comparez la théorie des perturbations à la méthode variationnelle dans ces cas et concluez sur la précision de ces méthodes.