

Master de Physique
Travaux dirigés de Mécanique Quantique

TD -6-

Méthode variationnelle

Exercice 1

On assimile la molécule HCl à un oscillateur harmonique linéaire. On ne s'occupera pas des vibrations des noyaux de la molécule. L'hamiltonien qui représente le mouvement relatif des noyaux peut s'écrire :

$$H_0 = \frac{1}{2\mu} P_x^2 + \frac{\mu\omega^2}{2} X^2$$

où μ est la masse réduite des deux atomes de la molécule et ω la fréquence classique.

1) Recherche de l'état fondamental et du premier état excité :

a) On prend comme fonction d'essai de l'état fondamental :

$$\psi_0^\alpha(x) = \exp(-\alpha x^2) \quad (\alpha > 0)$$

En prenant α comme paramètre d'essai, déterminer l'énergie de l'état fondamental et la fonction d'onde correspondante.

b) On choisit maintenant la fonction $\psi_1^\alpha(x) = x \exp(-\alpha x^2)$. Cette fonction ψ_1 étant orthogonale à la fonction d'onde de l'état fondamental, on peut obtenir une approximation du premier état excité. Déterminer son énergie et la fonction d'onde correspondante.

2) On place la molécule dans un champ électrique \vec{E} , uniforme et constant. La molécule s'aligne avec le champ. L'hamiltonien en présence du champ devient :

$$H = H_0 + qEx$$

Soient $u_0(x), u_1(x)$ les fonctions d'onde exactes respectivement de l'état fondamental et du premier état excité en champ nul. On choisit la fonction d'essai :

$$\psi^{a_0, a_1}(x) = a_0 u_0(x) + a_1 u_1(x)$$

Quelle énergie trouve-t-on pour l'état fondamental de molécule en présence du champ ?

Quel est le sens de l'approximation ?

Quelle est la valeur approchée du premier niveau excité ?

Comparer avec la valeur exacte de ces deux niveaux.

Exercice 2

1) En négligeant l'interaction répulsive entre les deux électrons dans l'atome d'hélium, déterminer l'énergie de l'état fondamental.

2) En utilisant la fonction d'essai

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{z^3}{\pi a_0^3} \exp\left[-z \frac{r_1 + r_2}{a_0}\right] \quad a_0 = \frac{\hbar}{mc\alpha}$$

avec z comme paramètre d'essai, déterminer l'énergie de l'état fondamental en tenant compte de l'interaction entre les deux électrons.

3) Quelle est la contribution relative de ce terme à l'énergie de l'atome d'hélium ?

4) Quelle est l'interprétation physique de la valeur de z qui assure la meilleure énergie ?

5) Montrer que l'approximation sera meilleure si l'Hélium est remplacé par un ion à deux électrons de charge nucléaire $Z > 2$.

6) On fait varier Z continûment. Montrer que l'approximation précédente est limitée à $Z > Z_0$, avec Z_0 (que l'on calculera) supérieur à 1, et donc ne peut expliquer la stabilité de l'ion H^- .

7) ** Montrer que la fonction d'onde (non normalisée)

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp(-\alpha r_1/a_0 - \beta r_2/a_0) + \exp(-\beta r_1/a_0 - \alpha r_2/a_0)$$

permet d'établir la stabilité de l'ion H^- .