

Vincent Robert
vrobert@unistra.fr

Références bibliographiques utiles :

- P. W. Atkins and R. S. Friedman : *Molecular Quantum Mechanics*.
- J. K. Burdett : *Chemical Bonding in Solids*.
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : *Mécanique Quantique*.

Retour sur le Viriel

Quelques rappels

1. Rappelez la valeur et l'unité de la constante de Planck réduite \hbar .
2. Rappelez les règles de commutation impliquant les opérateurs position R et quantité de mouvement P (Remarque : on travaillera ensuite avec un système à une dimension pour simplifier).
3. On se propose de détailler ici la démonstration du théorème du Viriel en explicitant certaines étapes du calcul. Nous avons introduit la quantité $A = \hat{p} \cdot \hat{x}$. Notons H l'hamiltonien d'un système.
 - (a) Montrez que la valeur moyenne de $[H, A]$ prise sur un état propre de H est nulle.
 - (b) Supposons que le potentiel soit une fonction homogène de degré k . Retrouvez le Viriel, soit $k\langle V \rangle = 2\langle T \rangle$.

Cas de l'oscillateur harmonique

1. Rappelez l'expression de l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique à une dimension de pulsation ω et de masse m . On appellera R_e la distance d'équilibre, et $R - R_e$ l'allongement du ressort.
2. Quelle est le lien existant entre ω , m et la constante de raideur du ressort k ?
3. On donne l'expression de la fonction d'onde de l'état fondamental d'un tel oscillateur hamonique : $\Psi_0(x) = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{1/2}}\right)^{1/2} \cdot e^{-x^2/2}$ avec $x = (R - R_e)/\alpha$ et $\alpha = (\hbar^2/mk)^{1/4}$.

- (a) Manifestement Ψ_0 est une fonction paire de l'allongement x . Pourriez-vous argumenter ?
 - (b) Évaluez la valeur moyenne de l'énergie cinétique dans l'état Ψ_0 .
 - (c) Effectuez de même pour l'énergie potentielle.
 - (d) Retrouvez alors le théorème du Viriel.
4. Représentez qualitativement la forme de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique. Que pensez-vous de la courbure (dérivée seconde) de cette fonction ? Justifiez l'existence d'une énergie non nulle appelée *énergie de point zéro* pour un oscillateur harmonique.

Cas de l'atome

1. Définissez un atome hydrogénoïde.
2. Appliquez le théorème du Viriel à un atome hydrogénoïde.
3. On montre à partir des polynômes de Laguerre (solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger) que

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{a_0 n^2}.$$

Justifiez qualitativement cette relation.

4. Retrouvez le fait que l'énergie totale ne dépend pas de l dans un atome hydrogénoïde.
5. Quelle est la dégénérescence g_n d'un niveau d'énergie caractérisé par n ?

Formation et dissociation de H_2^+

Ici, nous allons chercher à souligner l'importance de la base des orbitales atomiques (OA) dans la description des orbitales moléculaires (OM). On note en unités atomiques R la distance internucléaire et $|\alpha|$ le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène ($\alpha = -13,6$ eV). Les détails analytiques (coordonnées elliptiques) de certaines étapes se trouvent dans les ouvrages donnés en références bibliographiques.

1. Soit une molécule de dihydrogène décrite sur une base de dimension 2 que nous appellerons *minimale*. Faites en schéma en signalant r_a, r_b les distances de l'électron aux protons a et b respectivement.
2. Définissez les OA en interaction.
3. Dans cette base $\{\varphi_a, \varphi_b\}$, cherchons ψ sous la forme d'une combinaison linéaire.
 - (a) Retrouvez le déterminant séculaire en introduisant les éléments de matrice usuel $H_{aa}, H_{bb}, H_{ab}, H_{ba}$ et $S = S_{ab} = S_{ba}$.

(b) Donnez l'expression de $H_{aa} = H_{bb}$, et interprétez physiquement la contribution

$$C = \langle \varphi_a | \frac{1}{r_b} | \varphi_a \rangle.$$

(c) Expliquez alors pourquoi $1/R - C > 0$. Que pensez-vous de la limite $1/R - C$ lorsque $R \rightarrow \infty$?

(d) A l'aide de ces résultats, supposant que $H_{ab} = 0$, évaluez la variation d'énergie lors de la formation de la liaison en fonction de C et R . Conclusion.

(e) Calculez H_{ab} en fonction de S , R et d'une dernière intégrale,

$$\beta = \langle \varphi_a | \frac{1}{r_a} | \varphi_b \rangle.$$

4. On admettra que :

$$S = e^{-\tilde{R}} \left(1 + \tilde{R} + \frac{1}{3} \tilde{R}^2 \right),$$
$$\beta = -2\alpha e^{-\tilde{R}} (1 + \tilde{R})$$

où $\tilde{R} = R/a_0$. On souhaite examiner le régime $R \rightarrow 0$.

(a) Rappelez les énergies des OM en fonctions des intégrales H_{ab} , S et de α à partir du déterminant séculaire.

(b) Donnez l'énergie de l'ion H_2^+ , E^+ .

(c) Que devient cette énergie dans la limite $R \rightarrow 0$? Le comportement asymptotique est-il pertinent ? Expliquez l'origine de cette déviation par rapport au résultat attendu physiquement.

5. Examinons à présent le comportement énergétique lorsque $R \rightarrow \infty$.

(a) A grande distance, décrivez très simplement le système en interaction.

(b) Pourriez-vous déterminer le comportement de l'énergie du système en utilisant la notion de polarisabilité a ?

(c) Comparez ce comportement à celui de E^+ . Expliquez ce désaccord.

Formation d'une chaîne d'hydrogène $\{\text{H}\}_n$

Systèmes périodiques, cristaux : Théorème de Bloch

Nous nous intéressons ici à la formation d'un système périodique. Nous souhaitons décrire le mouvement à une dimension d'un électron de masse m plongé dans un potentiel possédant la propriété $V(x+a) = V(x)$, a étant une valeur constante (potentiel périodique). Pour cela on imagine une chaîne d'ions positionnés en des sites repérés par $x = 0, x = \pm a, x = \pm 2a, \dots$. L'hamiltonien gouvernant ce mouvement est noté \hat{H} . Cette situation est typiquement celle d'un électron itinérant dans un cristal dont le paramètre de maille est a .

1. Nous supposons que l'électron lorsqu'il est lié à un ion donné, repéré par un entier n dans la chaîne, ne possède qu'un seul état φ_n . Définissez alors l'énergie de l'électron que l'on notera α .
2. Seuls les sites adjacents sont couplés par une *intégrale de résonance* $\beta < 0$ non nulle. D'autre part, nous supposons que la base des $\{\varphi_n\}$ est orthonormée. Traduisez ces propriétés pour les vecteurs φ_n avec les notations de Dirac.
3. Pourriez-vous justifier que $V(x + na) = V(x)$ pour tout n entier relatif (*i.e.*, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) ?
4. φ_n se déduit de φ_0 par une translation de na . Utilisez cette relation pour relier la valeur de φ_n en un point x quelconque, soit $\varphi_n(x)$, à celle de φ_0 en un point x' que l'on précisera en fonction de x , n et a .

5. Ecrivons Ψ sous la forme :

$$\Psi = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n \varphi_n.$$

Ecrivez l'équation de Schrödinger pour Ψ associée à l'énergie propre E .

6. Projetez cette équation sur φ_q et montrez que :

$$\alpha c_q + \beta c_{q+1} + \beta c_{q-1} = E c_q.$$

7. Cherchons alors c_q sous la forme $c_q = e^{ikqa}$ où k est un réel.

- (a) Quelle est l'unité de k ? Comment appelez-vous k en mécanique quantique ?
- (b) Comment change le coefficient c_q si k est changé en $k + 2\pi/a$? On imposera dans la suite $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$.

8. En utilisant la question 7., montrez alors que l'énergie propre E prend une forme périodique dépendant de k . On la notera dorénavant $E(k)$. Représentez E_k en fonction de $k \in \left[-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}\right]$. On note Ψ_k la fonction propre associée à $E(k)$.

9. Justifiez le fait que $E(k) = E(-k)$.

Dans la suite, on se limitera par conséquent au domaine $k \geq 0$.

10. En vous aidant de la question 2.(c), montrez que

$$\Psi_k(x + a) = e^{ika} \Psi_k(x).$$

C'est la base du *théorème de Bloch*, très utile dans l'étude des solides périodiques.

Chaîne d'hydrogène unidimensionnelle

A présent, étudions la chaîne $\{H\}_N$ en considérant la limite $N \rightarrow \infty$ d'un système de taille finie.

1. Soit un fragment de longueur Na . Combien d'électrons recensez-vous ?
2. Discrétisons l'intervalle $[0, \frac{\pi}{a}]$ en notant $k_i = \frac{2i\pi}{Na}$. Connaissant le nombre d'électrons, quelle est la valeur maximale i_F de i ? (On ne se préoccupera pas de la parité de N puisque *in fine* $N \rightarrow \infty$!). On définit alors k_F la valeur de k associée. Explicitiez k_F appelé *vecteur d'onde de Fermi*.
3. Montrez que l'énergie du fragment rapportée à sa longueur s'écrit

$$E_N = \frac{4}{N} \sum_{i=0}^{N/4} E_{k_i}.$$

4. Rappel mathématique : l'expression suivante

$$\frac{b-a}{M} \sum_{i=0}^{M-1} f\left(a + i \frac{b-a}{M}\right)$$

est appelée somme de Riemann. Voyez le découpage de l'aire sous la courbe de la fonction f en rectangle de hauteur $h_i = f\left(a + i \frac{b-a}{M}\right)$ et de base $\frac{b-a}{M}$. Si f est intégrable, alors cette somme converge vers $\int_a^b f(x)dx$ lorsque $M \rightarrow \infty$. Utilisez ce résultat pour montrer que :

$$E_N \rightarrow E_{1D} = \frac{2a}{\pi} \int_0^{k_F} E(k)dk$$

Cette relation est-elle homogène ? (Rappelez-vous de l'unité de k !)

5. Effectuez le calcul d'intégration pour expliciter l'énergie d'une chaîne d'atomes d'hydrogène E_{1D} en fonction de α et β .
6. En vous souvenant que l'OM la plus profonde est la plus liante, alors que la plus haute est la plus anti-liante, pourriez-vous représenter les OM associées à $k = 0$ et $k = k_F$?
7. Essayons de reprendre le problème en partant d'unités dimériques H_2 sur lesquelles nous formons les OM. Ainsi la base considérée n'est plus celles des $\{\varphi_n\}$ mais celles des $\{g_I, u_I\}$ (avec des notations évidentes, I père un dimère le long de la chaîne).
 - (a) Donnez les expressions mathématiques et une représentation des OM $\{g_I, u_I\}$. Pour simplifier, nous négligerons le recouvrement entre les OA.
 - (b) Quel est la paramètre de maille a' à présent ?
 - (c) Par analogie avec ce qui précède, déduisez-en le nouveau niveau de Fermi. Le nombre d'électrons est inchangé, seul le point de vue est différent !
 - (d) Expliquez pourquoi les OM construites à partir des OM $\{g_n\}$ d'une part et $\{u_n\}$ d'autre part sont dégénérées. Un dessin suffira amplement à comprendre cette dégénérescence.
8. Partant de la description en dimères, évaluons l'énergie par la théorie des perturbations.

- (a) Effectuez un remplissage électronique en considérant que les dimères sont sans interaction. Notons Ψ^0 la configuration associée. Un schéma sera utile !
- (b) Évaluez l'énergie par dimère, soit E^0 .
- (c) Partant d'un dimère I , recensez les transferts électroniques aux dimères voisins $I - 1$ et $I + 1$. Ces transferts sont associés à l'allumage d'une perturbation sur Ψ^0 .
- (d) Donnez l'énergie des configurations électroniques ainsi générées en fonction de α et β , soit E^* .
- (e) Intéressons-nous à l'un des transferts $I \rightarrow J = I + 1$. Évaluez l'élément de matrice couplant Ψ^0 à ce transfert Ψ^* .
- (f) Montrez que la stabilisation énergétique apportée par cette configuration est à l'ordre deux de la théorie des perturbations :

$$\Delta E = \frac{\beta^2}{4(E^0 - E^*)}.$$

9. Déduisez-en l'énergie de l'état fondamental en comptabilisant tous les transferts Ψ^* . Comparez la valeur obtenue par cette approche perturbative à l'énergie exacte calculée précédemment E_{1D} (voir question 5.).