
TD de mécanique quantique pour la chimie (L3)

Superposition quantique, intrication quantique et corrélation électronique dans la molécule d'hydrogène

E. Fromager, Université de Strasbourg, novembre 2024.

1. Avant d'aborder le problème de la molécule d'hydrogène H_2 (qui compte deux électrons), on s'intéresse tout d'abord à la molécule à un électron H_2^+ . Dans le modèle dit de Hückel, l'espace des états de l'électron se réduit aux deux orbitales atomiques $\chi_{1s_A}(\vec{r}) = \frac{e^{-|\vec{r}-\vec{R}_A|}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$ et $\chi_{1s_B}(\vec{r}) = \frac{e^{-|\vec{r}-\vec{R}_B|}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$ centrées respectivement sur le premier noyau d'hydrogène (dont le vecteur position est \vec{R}_A) et le second (dont le vecteur position est \vec{R}_B). On notera simplement dans la suite $|\chi_{1s_A}\rangle = |1s_A\rangle$ et $|\chi_{1s_B}\rangle = |1s_B\rangle$. La représentation matricielle de l'hamiltonien de Hückel dans la base $\{|1s_A\rangle, |1s_B\rangle\}$ s'écrit

$$\left[\hat{h}\right] = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix}, \quad (1)$$

où α est l'énergie des orbitales atomiques $1s_A$ et $1s_B$, et le terme de couplage β est grossièrement évalué à partir du recouvrement de ces orbitales comme suit :

$$\beta \sim - \int d\vec{r} \chi_{1s_A}(\vec{r}) \chi_{1s_B}(\vec{r}) \leq 0. \quad (2)$$

Vérifier que les solutions de l'équation de Schrödinger s'écrivent $|1\sigma_g\rangle = |1s_A\rangle + |1s_B\rangle$ et $|1\sigma_u\rangle = |1s_A\rangle - |1s_B\rangle$. Donner leurs énergies respectives. Expliquer pourquoi le concept d'orbitale moléculaire est lié, du point de vue de la mécanique quantique, à la notion de superposition quantique. Pourquoi dit-on que $|1\sigma_g\rangle$ est un état liant et $|1\sigma_u\rangle$ un état anti-liant ?

2. On s'intéresse désormais à la molécule d'hydrogène. Les états quantiques des deux électrons qu'elle comporte peuvent s'écrire, dans la base des orbitales moléculaires, sous la forme $|1\sigma_i\rangle |1\sigma_j\rangle$, avec $i = g$ ou u , $j = g$ ou u , le premier ket indiquant l'état du premier électron ($|1\sigma_i\rangle$ dans le cas présent) et le second ket celui du second électron ($|1\sigma_j\rangle$ dans le cas présent). L'hamiltonien de Hückel agit comme suit sur les états à deux électrons :

$$\hat{h}\left(|1\sigma_i\rangle |1\sigma_j\rangle\right) = \left(\hat{h}|1\sigma_i\rangle\right) |1\sigma_j\rangle + |1\sigma_i\rangle \left(\hat{h}|1\sigma_j\rangle\right). \quad (3)$$

Vérifier que la configuration électronique $(1\sigma_g)^2$, qui est décrite par l'état $|1\sigma_g\rangle |1\sigma_g\rangle$, est solution de l'équation de Schrödinger. Quelle est son énergie ? En déduire qu'il s'agit bien de la configuration fondamentale.

3. Montrer que la configuration doublement excitée $(1\sigma_u)^2$, qui est décrite par l'état $|1\sigma_u\rangle |1\sigma_u\rangle$, est également solution de l'équation de Schrödinger. Quelle est son énergie ? Commenter ce dernier résultat.
4. Expliquer pourquoi, d'après l'Eq. (2), les configurations $(1\sigma_g)^2$ et $(1\sigma_u)^2$ deviennent dégénérées dans la limite de dissociation de la molécule (i.e., $|\vec{R}_A - \vec{R}_B| \rightarrow +\infty$).
5. Montrer que, dans la représentation des orbitales atomiques, les configurations $(1\sigma_g)^2$ et $(1\sigma_u)^2$ s'écrivent res-

pectivement comme suit :

$$|1\sigma_g\rangle |1\sigma_g\rangle = |1s_A\rangle |1s_B\rangle + |1s_B\rangle |1s_A\rangle + |1s_A\rangle |1s_A\rangle + |1s_B\rangle |1s_B\rangle, \quad (4a)$$

$$|1\sigma_u\rangle |1\sigma_u\rangle = -|1s_A\rangle |1s_B\rangle - |1s_B\rangle |1s_A\rangle + |1s_A\rangle |1s_A\rangle + |1s_B\rangle |1s_B\rangle. \quad (4b)$$

Déduire de l'Eq. (4a) que la configuration fondamentale $(1\sigma_g)^2$ ne décrit pas correctement la dissociation de la molécule d'hydrogène.

6. On dit, en chimie quantique, que les électrons sont corrélés lorsqu'ils ne peuvent pas être décrits par une seule configuration. Montrer que la dissociation est correctement décrite par l'état multi-configurationnel

$$|\Psi_0\rangle = |1\sigma_g\rangle |1\sigma_g\rangle - |1\sigma_u\rangle |1\sigma_u\rangle, \quad (5)$$

et en déduire que la molécule d'hydrogène dissociée illustre parfaitement le concept de corrélation électronique forte.

7. Le problème décrit précédemment peut être encodé sur un ordinateur quantique à l'aide de deux qubits (un qubit étant un bit d'information quantique), le premier qubit indiquant l'occupation de l'orbitale liante $1\sigma_g$ ("0" si elle est vide et "1" si elle est doublement occupée) et le second qubit indiquant l'occupation de l'orbitale anti-liante $1\sigma_u$ ("0" si elle est vide et "1" si elle est doublement occupée). Prouver les encodages suivants :

$$|1\sigma_g\rangle |1\sigma_g\rangle \equiv |1\rangle |0\rangle, \quad (6a)$$

$$|1\sigma_u\rangle |1\sigma_u\rangle \equiv |0\rangle |1\rangle, \quad (6b)$$

$$|\Psi_0\rangle \equiv |1\rangle |0\rangle - |0\rangle |1\rangle. \quad (6c)$$

8. On dit que deux qubits sont désintriqués lorsqu'ils sont décrits par un état quantique de la forme

$$|\text{état à deux qubits désintriqués}\rangle \equiv (\alpha |0\rangle + \beta |1\rangle) (\gamma |0\rangle + \delta |1\rangle), \quad (7)$$

où chaque qubit est a priori dans une superposition des états "0" et "1". Montrer que les configurations $(1\sigma_g)^2$ et $(1\sigma_u)^2$ sont décrites par des qubits désintriqués alors que l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$ décrivant correctement la dissociation de H_2 est en fait un état intriqué.

Aide : Supposer que $|\Psi_0\rangle$ est désintriqué puis montrer, à l'aide de l'Eq. (6c), que cela conduit à une absurdité.