
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

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

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 $|1\sigma_u\rangle = |1s_A\rangle - |1s_B\rangle$.

Solution : *En lisant la matrice hamiltonienne de l'Eq. (1) colonne par colonne, on en déduit que*

$$\hat{h} |1s_A\rangle = \alpha |1s_A\rangle + \beta |1s_B\rangle \quad (3)$$

et

$$\hat{h} |1s_B\rangle = \beta |1s_A\rangle + \alpha |1s_B\rangle \quad (4)$$

de sorte que (par linéarité de \hat{h})

$$\hat{h} |1\sigma_g\rangle = \hat{h} |1s_A\rangle + \hat{h} |1s_B\rangle = (\alpha + \beta) (|1s_A\rangle + |1s_B\rangle) = \underbrace{(\alpha + \beta)}_{\varepsilon_{1\sigma_g}} |1\sigma_g\rangle \quad (5)$$

et

$$\hat{h} |1\sigma_u\rangle = \hat{h} |1s_A\rangle - \hat{h} |1s_B\rangle = (\alpha - \beta) (|1s_A\rangle - |1s_B\rangle) = \underbrace{(\alpha - \beta)}_{\varepsilon_{1\sigma_u}} |1\sigma_u\rangle. \quad (6)$$

Donner leurs énergies respectives. **Solution :** *Les énergies sont les valeurs propres associées de \hat{h} , i.e., $\varepsilon_{1\sigma_g} = \alpha + \beta$ et $\varepsilon_{1\sigma_u} = \alpha - \beta$. Expliquer pourquoi le concept d'orbitale moléculaire est lié, du point de vue de la mécanique*

quantique, à la notion de superposition quantique. **Solution :** Les états quantiques $|1\sigma_g\rangle$ et $|1\sigma_u\rangle$ sont bien une superposition (i.e., une combinaison linéaire) de deux états, le premier $|1s_A\rangle$ décrivant l'électron localisé autour du premier noyau d'hydrogène, et le second $|1s_B\rangle$ décrivant l'électron localisé autour du second noyau d'hydrogène. Les états $|1\sigma_g\rangle$ et $|1\sigma_u\rangle$ peuvent être représentés respectivement par les orbitales moléculaires $\varphi_{1\sigma_g}(\vec{r}) = \chi_{1s_A}(\vec{r}) + \chi_{1s_B}(\vec{r})$ et $\varphi_{1\sigma_u}(\vec{r}) = \chi_{1s_A}(\vec{r}) - \chi_{1s_B}(\vec{r})$. On rappelle en effet les notations $|1\sigma_g\rangle = \int d\vec{r} \varphi_{1\sigma_g}(\vec{r}) |\vec{r}\rangle$ et $|1\sigma_u\rangle = \int d\vec{r} \varphi_{1\sigma_u}(\vec{r}) |\vec{r}\rangle$ qui font le lien entre les notations de Dirac et les orbitales (qui sont des fonctions d'onde à un électron). Pourquoi dit-on que $|1\sigma_g\rangle$ est un état liant et $|1\sigma_u\rangle$ un état anti-liant? **Solution :** Les deux orbitales atomiques $\chi_{1s_A}(\vec{r})$ et $\chi_{1s_B}(\vec{r})$ ayant le même signe partout dans l'espace, la densité (de probabilité de présence) électronique augmente entre les deux noyaux lorsqu'on les additionne, faisant ainsi de $\varphi_{1\sigma_g}(\vec{r})$ une orbitale liante, alors que la densité diminue lorsqu'on les soustrait (comme dans une interférence destructive), faisant ainsi de $\varphi_{1\sigma_u}(\vec{r})$ une orbitale anti-liante.

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 :

$$\hat{h}\left(|1\sigma_i\rangle |1\sigma_j\rangle\right) = \left(\hat{h} |1\sigma_i\rangle\right) |1\sigma_j\rangle + |1\sigma_i\rangle \left(\hat{h} |1\sigma_j\rangle\right). \quad (7)$$

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. **Solution :** D'après l'Eq. (7),

$$\hat{h}\left(|1\sigma_g\rangle |1\sigma_g\rangle\right) = \left(\hat{h} |1\sigma_g\rangle\right) |1\sigma_g\rangle + |1\sigma_g\rangle \left(\hat{h} |1\sigma_g\rangle\right), \quad (8)$$

de sorte que, d'après l'Eq. (5),

$$\hat{h}\left(|1\sigma_g\rangle |1\sigma_g\rangle\right) = \left(\varepsilon_{1\sigma_g} |1\sigma_g\rangle\right) |1\sigma_g\rangle + |1\sigma_g\rangle \left(\varepsilon_{1\sigma_g} |1\sigma_g\rangle\right) \quad (9a)$$

$$= 2\varepsilon_{1\sigma_g} |1\sigma_g\rangle |1\sigma_g\rangle. \quad (9b)$$

Quelle est son énergie? **Solution :** L'énergie associée vaut $2\varepsilon_{1\sigma_g} = 2(\alpha + \beta)$. En déduire qu'il s'agit bien de la configuration fondamentale. **Solution :** Comme $\varepsilon_{1\sigma_g} \leq \varepsilon_{1\sigma_u}$ (on rappelle que $\beta \leq 0$), on s'attend à ce que l'énergie la plus basse pour les deux électrons soit égale à $2\varepsilon_{1\sigma_g}$, ce qui correspond bien à l'énergie de la configuration $(1\sigma_g)^2$.

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. **Solution :** D'après l'Eq. (7),

$$\hat{h}\left(|1\sigma_u\rangle |1\sigma_u\rangle\right) = \left(\hat{h} |1\sigma_u\rangle\right) |1\sigma_u\rangle + |1\sigma_u\rangle \left(\hat{h} |1\sigma_u\rangle\right), \quad (10)$$

de sorte que, d'après l'Eq. (6),

$$\hat{h}\left(|1\sigma_u\rangle|1\sigma_u\rangle\right) = \left(\varepsilon_{1\sigma_u}|1\sigma_u\rangle\right)|1\sigma_u\rangle + |1\sigma_u\rangle\left(\varepsilon_{1\sigma_u}|1\sigma_u\rangle\right) \quad (11a)$$

$$= 2\varepsilon_{1\sigma_u}|1\sigma_u\rangle|1\sigma_u\rangle. \quad (11b)$$

Quelle est son énergie? **Solution :** L'énergie associée vaut $2\varepsilon_{1\sigma_u} = 2(\alpha - \beta)$. Commenter ce dernier résultat.

Solution : Ce résultat était attendu puisque, dans la configuration $(1\sigma_u)^2$, chaque électron occupe le niveau d'énergie orbitale $\varepsilon_{1\sigma_u}$.

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., $|\vec{R}_A - \vec{R}_B| \rightarrow +\infty$). **Solution :** Dans la limite de dissociation, le recouvrement entre les orbitales $\chi_{1s_A}(\vec{r})$ et $\chi_{1s_B}(\vec{r})$ tend vers zéro, de sorte que $\beta \rightarrow 0$, $\varepsilon_{1\sigma_g} \rightarrow \alpha$ et $\varepsilon_{1\sigma_u} \rightarrow \alpha$. Les configurations électroniques $(1\sigma_g)^2$ et $(1\sigma_u)^2$ deviennent ainsi dégénérées à la dissociation.
5. Montrer que, dans la représentation des orbitales atomiques, les configurations $(1\sigma_g)^2$ et $(1\sigma_u)^2$ s'écrivent respectivement comme suit :

$$|1\sigma_g\rangle|1\sigma_g\rangle = |1s_A\rangle|1s_B\rangle + |1s_B\rangle|1s_A\rangle + |1s_A\rangle|1s_A\rangle + |1s_B\rangle|1s_B\rangle, \quad (12a)$$

$$|1\sigma_u\rangle|1\sigma_u\rangle = -|1s_A\rangle|1s_B\rangle - |1s_B\rangle|1s_A\rangle + |1s_A\rangle|1s_A\rangle + |1s_B\rangle|1s_B\rangle. \quad (12b)$$

Solution : Les expansions sont simplement obtenues en écrivant $|1\sigma_g\rangle|1\sigma_g\rangle = \left(|1s_A\rangle + |1s_B\rangle\right)\left(|1s_A\rangle + |1s_B\rangle\right)$ et $|1\sigma_u\rangle|1\sigma_u\rangle = \left(|1s_A\rangle - |1s_B\rangle\right)\left(|1s_A\rangle - |1s_B\rangle\right)$ et en développant. Déduire de l'Eq. (12a) que la configuration fondamentale $(1\sigma_g)^2$ ne décrit pas correctement la dissociation de la molécule d'hydrogène. **Solution :** D'après l'Eq. (12a), la configuration $(1\sigma_g)^2$ est une combinaison de quatre états quantiques. Deux d'entre eux, $|1s_A\rangle|1s_B\rangle$ et $|1s_B\rangle|1s_A\rangle$, décrivent la molécule d'hydrogène dissociée en deux atomes neutres ($H \dots H$), ce qui correspond au résultat attendu. Les deux autres, $|1s_A\rangle|1s_A\rangle$ et $|1s_B\rangle|1s_B\rangle$, décrivent en revanche des formes ioniques de la molécule d'hydrogène dissociée ($H^- \dots H^+$ et $H^+ \dots H^-$, respectivement) qui ne sont pas physiques dans l'état fondamental, puisqu'elles induisent in fine une augmentation de l'énergie, du fait de la répulsion électronique (qui n'est pas décrite explicitement dans la méthode de Hückel).

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

$$|\Psi_0\rangle = |1\sigma_g\rangle|1\sigma_g\rangle - |1\sigma_u\rangle|1\sigma_u\rangle, \quad (13)$$

Solution : En soustrayant l'Eq. (12b) à l'Eq. (12a) on obtient l'expansion suivante,

$$|1\sigma_g\rangle|1\sigma_g\rangle - |1\sigma_u\rangle|1\sigma_u\rangle = 2\left(|1s_A\rangle|1s_B\rangle + |1s_B\rangle|1s_A\rangle\right), \quad (14)$$

dans laquelle les contributions ioniques ont disparu, conduisant ainsi à une description correcte de la dissociation.

et en déduire que la molécule d'hydrogène dissociée illustre parfaitement le concept de corrélation électronique forte. **Solution :** L'état fondamental exact $|\Psi_0\rangle$ est fortement corrélé puisqu'il implique deux configurations

électroniques différentes, $(1\sigma_g)^2$ et $(1\sigma_u)^2$, qui contribuent chacune à parts égales.

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 :

$$|1\sigma_g\rangle |1\sigma_g\rangle \equiv |1\rangle |0\rangle, \quad (15a)$$

$$|1\sigma_u\rangle |1\sigma_u\rangle \equiv |0\rangle |1\rangle, \quad (15b)$$

$$|\Psi_0\rangle \equiv |1\rangle |0\rangle - |0\rangle |1\rangle. \quad (15c)$$

Solution : Dans l'état $|1\sigma_g\rangle |1\sigma_g\rangle$, l'orbitale liante est doublement occupée (le qubit correspondant est donc $|1\rangle$) alors que l'orbitale anti-liante est vide (le qubit correspondant est donc $|0\rangle$), ce qui conduit à l'état $|1\rangle |0\rangle$ pour les deux qubits décrivant la configuration $(1\sigma_g)^2$. De même, dans l'état $|1\sigma_u\rangle |1\sigma_u\rangle$, l'orbitale liante est vide (le qubit correspondant est donc $|0\rangle$) alors que l'orbitale anti-liante est doublement occupée (le qubit correspondant est donc $|1\rangle$), ce qui conduit à l'état $|0\rangle |1\rangle$ pour les deux qubits décrivant la configuration $(1\sigma_u)^2$. Il en résulte, d'après l'Eq. (13), que $|\Psi_0\rangle \equiv |1\rangle |0\rangle - |0\rangle |1\rangle$.

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

$$|\text{état à deux qubits désintriqués}\rangle \equiv (\alpha |0\rangle + \beta |1\rangle) (\gamma |0\rangle + \delta |1\rangle), \quad (16)$$

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 **Solution :** L'état $|1\rangle |0\rangle$, pour lequel $\alpha = \delta = 0$ et $\beta = \gamma = 1$, ainsi que l'état $|0\rangle |1\rangle$, pour lequel $\beta = \gamma = 0$ et $\alpha = \delta = 1$, sont clairement écrits sous forme désintriquée. 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. (15c), que cela conduit à une absurdité.

Solution : Supposons que $|\Psi_0\rangle$ peut s'écrire sous la forme d'un état désintriqué, soit

$$|\Psi_0\rangle = |1\rangle |0\rangle - |0\rangle |1\rangle = (\alpha |0\rangle + \beta |1\rangle) (\gamma |0\rangle + \delta |1\rangle), \quad (17)$$

de sorte que

$$|1\rangle |0\rangle - |0\rangle |1\rangle = \alpha\gamma |0\rangle |0\rangle + \alpha\delta |0\rangle |1\rangle + \beta\gamma |1\rangle |0\rangle + \beta\delta |1\rangle |1\rangle. \quad (18)$$

On en déduit ainsi, par identification, que

$$\alpha\gamma = 0, \tag{19a}$$

$$\alpha\delta = -1, \tag{19b}$$

$$\beta\gamma = 1, \tag{19c}$$

$$\beta\delta = 0. \tag{19d}$$

D'après l'Eq. (19b), $\alpha \neq 0$ donc, d'après l'Eq. (19a), $\gamma = 0$, de sorte que, d'après l'Eq. (19c), $0 = 1$, ce qui est évidemment impossible. Par conséquent, $|\Psi_0\rangle$ est un état intriqué. En effet, dans l'état $|\Psi_0\rangle$, lorsque l'orbitale $1\sigma_g$ est doublement occupée, l'orbitale $1\sigma_u$ est vide, et inversement. La connaissance de l'occupation d'une des orbitales donne automatiquement accès à l'occupation de l'autre orbitale.