

## Contrôle continu du 30 avril 2012

Durée : 1h30

Les documents et calculatrices ne sont pas autorisés.

### **Exercice I : Premier niveau excité de He et approximation de champ moyen.**

On considère le premier niveau excité  $^3S$  de l'hélium, dont les fonctions d'onde sont décrites dans l'approximation de champ moyen par les vecteurs d'états suivants :

$$|^3S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{1s}\rangle^{(1)}|\phi_{2s}\rangle^{(2)} - |\phi_{2s}\rangle^{(1)}|\phi_{1s}\rangle^{(2)}) \otimes \begin{cases} |\uparrow\rangle^{(1)}|\uparrow\rangle^{(2)} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle^{(1)}|\downarrow\rangle^{(2)} + |\downarrow\rangle^{(1)}|\uparrow\rangle^{(2)}) \\ |\downarrow\rangle^{(1)}|\downarrow\rangle^{(2)} \end{cases} \quad (1)$$

1. A quelles valeurs de  $L$  et  $S$  correspond le terme spectroscopique  $^3S$  ?
2. Les fonctions d'onde décrites par les vecteurs d'états (éq. 1) sont-elles des fonctions d'onde propres de  $\hat{S}^2$  et  $\hat{S}_z$  ? (Justifier votre réponse). Si oui, quelles sont les valeurs propres correspondantes ?
3. Qu'est-ce que l'approximation de champ moyen ? Préciser en particulier sous quelle forme se mettent les états propres d'un hamiltonien d'un système à  $N$  électrons dans l'approximation de champ moyen.
4. Récrire les états  $|^3S\rangle$  sous la forme de déterminants de Slater (ou de somme de déterminants de Slater) construits à partir des états individuels suivants :

$$\begin{aligned} |\phi_{1s} \uparrow\rangle &\equiv |\phi_{1s}\rangle \otimes |\uparrow\rangle & |\phi_{1s} \downarrow\rangle &\equiv |\phi_{1s}\rangle \otimes |\downarrow\rangle \\ |\phi_{2s} \uparrow\rangle &\equiv |\phi_{2s}\rangle \otimes |\uparrow\rangle & |\phi_{2s} \downarrow\rangle &\equiv |\phi_{2s}\rangle \otimes |\downarrow\rangle \end{aligned}$$

### **Exercice II : Forces de Van der Waals entre deux atomes d'hydrogène dans l'état $1s$**

On considère deux atomes d'hydrogène  $H_A$  et  $H_B$ , dont les protons sont supposés immobiles aux positions A et B.

Soit  $\vec{R}_A$  et  $\vec{R}_B$  les vecteurs positions des deux protons.

Soit  $\vec{r}_A$  le vecteur position par rapport à A de l'électron attaché à  $H_A$ , et  $\vec{r}_B$  le vecteur position par rapport à B de l'électron attaché à  $H_B$ .

On pose :

$$\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$$

et

$$\vec{n} = \frac{\vec{R}}{R}$$

avec  $R = |\vec{R}|$ .

On désigne par  $\vec{d}_A = q\vec{r}_A$  et  $\vec{d}_B = q\vec{r}_B$ , les moments dipolaires électriques des deux atomes  $H_A$  et  $H_B$  ( $q$  est la charge de l'électron).

Dans tout l'exercice, on suppose que

$$R \gg |\vec{r}_A|, |\vec{r}_B|,$$

si bien que les fonctions d'onde des deux électrons ne se recouvrent pas. Ainsi même si les électrons sont identiques, il n'est pas nécessaire d'appliquer le postulat de symétrisation.

1. Question de cours : Rappeler le postulat de symétrisation.

2. Energie d'interaction électrostatique :

Les atomes interagissent entre eux via une force d'origine électrostatique, dite de Van der Waals : l'atome  $H_A$  crée au niveau de  $H_B$  un potentiel électrostatique  $V$  avec lequel les charges de  $H_B$  interagissent. Ceci donne naissance à une énergie d'interaction  $H_{int}$ , qui est principalement de type dipôle-dipôle<sup>1</sup>. En effet, comme  $H_A$  est neutre, la contribution la plus importante à  $V$  est celle du moment dipolaire électrique  $\vec{d}_A$  et, de même, comme  $H_B$  est neutre,  $H_{int}$  provient de l'interaction entre le moment dipolaire  $\vec{d}_B$  de  $H_B$  et le champ électrique  $\vec{E} = -\vec{\nabla}_{\vec{R}}V$  créé par  $\vec{d}_A$ .

(a) Montrer que

$$H_{int} = \frac{e^2}{R^3} [\vec{r}_A \cdot \vec{r}_B - 3(\vec{r}_A \cdot \vec{n})(\vec{r}_B \cdot \vec{n})],$$

où  $e = q/\sqrt{4\pi\epsilon_0}$ .

(b) On choisit l'axe  $Oz$  parallèle à  $\vec{n}$ . Récrire  $H_{int}$  en fonction de  $x_A, y_A, z_A, x_B, y_B$  et  $z_B$ .

(c) En mécanique quantique,  $H_{int}$  devient un opérateur,  $\hat{H}_{int}$ . Donner l'expression de  $\hat{H}_{int}$ . Préciser l'espace de Hilbert dans lequel agit cet opérateur hamiltonien. On notera que, comme les deux protons sont supposés infiniment lourds et immobiles, dans l'expression de  $\hat{H}_{int}$ ,  $R$  est un paramètre et non une observable.

3. Traitement de  $\hat{H}_{int}$  par la théorie des perturbations :

(a) Donner l'expression de l'hamiltonien non perturbé,  $\hat{H}^{(0)}$ , i.e. quand  $H_A$  et  $H_B$  sont isolés. On précise qu'on ne tient pas compte des spins. Expliquer pourquoi les états propres de  $\hat{H}^{(0)}$  peuvent se mettre sous la forme

$$|n, \ell, m\rangle^{(A)} \otimes |n', \ell', m'\rangle^{(B)}. \quad (2)$$

On expliquera ce que représentent les kets  $|n, \ell, m\rangle$ , les indices  $n, \ell, m$  et les notations <sup>(A)</sup> et <sup>(B)</sup>.

Quelles sont les énergies associées aux états propres (2) ? De quels nombres quantiques dépendent-elles ? Justifier votre réponse.

Quel est l'état fondamental (non perturbé) ? Donner son énergie  $E^{(0)}$ .

On va évaluer par la théorie des perturbations le déplacement de cet état fondamental dû à  $\hat{H}_{int}$ , en particulier sa dépendance en  $R$ .

<sup>1</sup>Il existe des termes plus petits d'interaction dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle, que l'on néglige.

- (b) Donner l'expression de la correction à l'énergie de l'état fondamental au premier ordre de la théorie des perturbations. Expliquer en quelques mots pourquoi les éléments de matrice du type  ${}^{(A)}\langle 1s | X_A | 1s \rangle^{(A)}$  ou  ${}^{(B)}\langle 1s | X_B | 1s \rangle^{(B)}$  (et des quantités analogues où  $X_A$  est remplacé par  $Y_A, Z_A$  et  $X_B$  par  $Y_B, Z_B$ ) sont nuls.
- (c) Montrer que la correction à l'énergie de l'état fondamental au deuxième ordre de la théorie des perturbations s'écrit

$$E^{(2)} = -\frac{C}{R^6},$$

où  $C$  est une constante positive qui s'écrit

$$C = e^4 \sum_{\substack{n, \ell, m \\ n', \ell', m' \\ \neq \text{etat fond.}}} \frac{|{}^{(A)}\langle n, \ell, m | \otimes {}^{(B)}\langle n', \ell', m' | (\hat{x}_A \hat{x}_B + \hat{y}_A \hat{y}_B - 2\hat{z}_A \hat{z}_B) | 1s \rangle^{(A)} \otimes | 1s \rangle^{(B)}|^2}{-E^{(0)} + E_n + E_{n'}} \quad (3)$$

- (d) En déduire la dépendance en  $R$  des forces de Van der Waals ? On notera qu'elles sont bien attractives.

#### 4. Calcul approché de la constante $C$ :

- (a) Dans l'expression de  $C$  (eq. 3), on va remplacer  $E_n + E_{n'}$  par 0. Quels sont les arguments qui permettent de justifier une telle approximation ?
- (b) En se plaçant dans l'approximation précédente et en utilisant la relation de fermeture, montrer que la constante  $C$  devient :

$$C \simeq \frac{e^4}{-E^{(0)}} {}^{(A)}\langle 1s | \otimes {}^{(B)}\langle 1s | (\hat{x}_A \hat{x}_B + \hat{y}_A \hat{y}_B - 2\hat{z}_A \hat{z}_B)^2 | 1s \rangle^{(A)} \otimes | 1s \rangle^{(B)} \quad (4)$$

- (c) Exprimer  $C$  en fonction de  ${}^{(A)}\langle 1s | \frac{\hat{r}_A^2}{3} | 1s \rangle^{(A)}$ .
- (d) En déduire que

$$E^{(2)} \simeq -6 \frac{e^2}{R} \left( \frac{a_0}{R} \right)^5,$$

où  $a_0$  est la rayon de Bohr.

On rappelle que  $\langle \vec{r} | 1s \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$  et  $Ry = \frac{e^2}{2a_0}$ .

On donne  $\int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n!$ .

*Les forces de Van der Waals interviennent notamment dans le cas de deux atomes qui n'ont pas d'électrons de valence (forces entre atomes de gaz rare, entre molécules stables,...). Elles sont en partie responsables des différences de comportement entre un gaz réel et un gaz parfait. Ce sont des forces à longue portée, qui jouent un rôle important dans la stabilité des colloïdes par exemple.*