

Examen du 22 mai 2012

Les documents et la calculatrice ne sont pas autorisés.

Durée : 3 h

Exercice I : Règles de Hund.

1. Rappeler les 3 règles de Hund.
2. La configuration électronique du vanadium est $[Ar]4s^23d^3$. Déterminer le terme spectral relativiste de l'état électronique fondamental du vanadium.

Exercice II : Origine de la liaison chimique

L'objectif de cet exercice est de répondre à la question suivante en utilisant le théorème du viriel :

La diminution d'énergie électronique qui rend possible la liaison chimique provient-elle d'un abaissement de l'énergie potentielle électronique ou d'un abaissement de l'énergie cinétique ou des deux à la fois ?

1. Soit $|\psi\rangle$ un état propre de l'opérateur hermitique H de valeur propre E . Montrer que quel que soit l'opérateur A , on a :

$$\langle \psi | [H, A] | \psi \rangle = 0. \quad (1)$$

2. Démonstration du théorème du viriel appliqué aux molécules.

On considère une molécule constituée de N noyaux et n électrons. Les positions des noyaux sont repérées par \vec{R}_I avec $I = 1, \dots, N$. Les positions et les impulsions des électrons sont repérées respectivement par \vec{r}_i et \vec{p}_i avec $i = 1, \dots, n$.

On se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer, en considérant les \vec{R}_I comme des paramètres classiques. L'équation aux valeurs propres du système s'écrit alors

$$H^{\{\vec{R}_I\}} |\psi^{\{\vec{R}_I\}}\rangle = E^{\{\vec{R}_I\}} |\psi^{\{\vec{R}_I\}}\rangle, \quad (2)$$

où l'hamiltonien du système, H , dépend de l'ensemble $\{\vec{R}_I\}_{I=1..N}$ et agit dans l'espace de Hilbert des électrons. Il s'écrit sous la forme :

$$H = T_e + V^{\{\vec{R}_I\}}, \quad (3)$$

où T_e est l'opérateur énergie cinétique des électrons et où l'énergie potentielle V est la somme de trois termes :

$$V^{\{\vec{R}_I\}} = V_{ee} + V_{eN}^{\{\vec{R}_I\}} + V_{NN}^{\{\vec{R}_I\}}. \quad (4)$$

(a) Rappeler les relations de commutation canoniques vérifiées par les composantes de \vec{r}_i et \vec{p}_i .

(b) Donner l'expression de T_e et des trois termes de V en expliquant à quoi ils correspondent.

Expliquer pourquoi l'équation (2) est équivalente à :

$$H_e^{(\vec{R}_I)} |\psi^{(\vec{R}_I)}\rangle = E_e^{(\vec{R}_I)} |\psi^{(\vec{R}_I)}\rangle, \quad (5)$$

où H_e est l'hamiltonien électronique et où l'énergie électronique E_e est reliée à l'énergie totale par $E_e^{(\vec{R}_I)} = E^{(\vec{R}_I)} - V_{NN}^{(\vec{R}_I)}$.

(c) Montrer à l'aide du théorème d'Euler¹ que :

$$\sum_{I=1}^N \vec{R}_I \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}_I} V + \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V = -V \quad (6)$$

(d) Calculer² le commutateur $[H, \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i]$, puis en utilisant le résultat (6), montrer que :

$$\left[H, \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i \right] = -i\hbar \left(2T_e + V + \sum_{I=1}^N \vec{R}_I \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}_I} V \right). \quad (7)$$

(e) En déduire à l'aide du résultat (1) que :

$$2\langle T_e \rangle + \langle V \rangle = - \sum_{I=1}^N \vec{R}_I \cdot \langle \vec{\nabla}_{\vec{R}_I} H \rangle. \quad (8)$$

(f) Enfin, appliquer le théorème de Hellmann-Feynman³ au second membre de (8) puis montrer que :

$$\begin{aligned} \langle T_e \rangle &= -E - \sum_{I=1}^N \vec{R}_I \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}_I} E, \\ \langle V \rangle &= 2E + \sum_{I=1}^N \vec{R}_I \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}_I} E. \end{aligned} \quad (9)$$

Ces deux équations constituent le théorème du viriel appliqué aux molécules.

¹Le théorème d'Euler indique que toute fonction $f(x_1, \dots, x_n)$ homogène de degré s vérifie l'identité :

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = s f(x_1, \dots, x_n).$$

²On rappelle que $[f(x), p_x] = i\hbar \frac{\partial f}{\partial x}$.

³Soit $H(\lambda)$ un opérateur hermitique dépendant du paramètre réel λ , $|\Psi(\lambda)\rangle$ un vecteur propre normé de H de valeur propre $E(\lambda)$. Le théorème de Hellmann-Feynman indique :

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \langle \psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle.$$

3. Détermination de l'origine de la liaison chimique.

Soit E_∞ la valeur de l'énergie totale E lorsque les noyaux sont infiniment éloignés les uns des autres.

On suppose qu'il est possible de former une molécule stable en rapprochant les noyaux. Par conséquent il existe un ensemble $\{\vec{R}_I\}_{I=1..N}$ pour lequel E passe par un minimum $E_{\min} < E_\infty$.

- Que deviennent les relations (9) pour $E = E_{\min}$?
- Que deviennent les relations (9) pour $E = E_\infty$?
- En effectuant la différence entre les égalités obtenues aux questions 3a et 3b, déterminer si la formation d'une molécule stable s'accompagne d'une augmentation ou d'une diminution des termes $\langle T_e \rangle$ et $\langle V \rangle$?
- Commenter le résultat précédent en considérant le signe du terme $\langle V_{NN} \rangle$ de $\langle V \rangle$.

4. Cas particulier : l'ion moléculaire H_2^+ .

L'ion moléculaire H_2^+ est constitué de deux noyaux H_A et H_B (protons de charge $+e$), repérés par \vec{R}_A et \vec{R}_B , et d'un électron de charge $-e$, repéré par \vec{r} . On notera $\vec{r}_A = \vec{r} - \vec{R}_A$, $\vec{r}_B = \vec{r} - \vec{R}_B$ et $d = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$.

Le résultat obtenu à la question 3c est vrai quelle que soit la molécule considérée.

Dans le cas de H_2^+ , nous voulons montrer que les expressions de $\langle T \rangle_{\text{appr.}}$ et $\langle V \rangle_{\text{appr.}}$ issues du calcul variationnel effectué dans l'espace de Hilbert restreint ayant pour base $\{|1s_A\rangle, |1s_B\rangle\}$, tel qu'il a été mené au TD4, conduisent à un résultat erroné sur l'origine de la liaison chimique, c'est-à-dire en désaccord avec celui obtenu en 3c.

D'après le calcul variationnel, l'état liant (état fondamental) de l'ion moléculaire est caractérisé par le vecteur d'état :

$$|L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (|1s_A\rangle + |1s_B\rangle) \quad (10)$$

d'énergie

$$E_L = \frac{-E_0 - t}{1+S}, \quad (11)$$

où

$$\begin{aligned} S &= \langle 1s_A | 1s_B \rangle = \langle 1s_B | 1s_A \rangle, \\ -E_0 &= \langle 1s_A | H | 1s_A \rangle = \langle 1s_B | H | 1s_B \rangle, \\ -t &= \langle 1s_A | H | 1s_B \rangle = \langle 1s_B | H | 1s_A \rangle. \end{aligned}$$

Dans le TD4, nous avons également défini l'intégrale de Coulomb C et l'intégrale de résonance A :

$$\begin{aligned} C &= \langle 1s_A | \frac{e^2}{r_B} | 1s_A \rangle, \\ A &= \langle 1s_A | \frac{e^2}{r_A} | 1s_B \rangle, \end{aligned}$$

ce qui a permis d'exprimer les éléments de matrice de l'hamiltonien sous la forme :

$$\begin{aligned} -E_0 &= E_{1s} + \frac{e^2}{d} - C, \\ -t &= E_{1s}S + \frac{e^2}{d}S - A. \end{aligned}$$

- (a) Montrer que la valeur moyenne de l'énergie potentielle du système sur l'état $|L\rangle$ est :

$$\langle V \rangle_{\text{appr.}} = \frac{e^2}{d} - \frac{1}{1+S} (-2E_{1s} + 2A + C), \quad (12)$$

où $E_{1s} = -1$ Ry est l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

- (b) En déduire que la valeur moyenne de l'énergie cinétique de l'électron sur l'état $|L\rangle$ est :

$$\langle T \rangle_{\text{appr.}} = \frac{1}{1+S} (-E_{1s} + SE_{1s} + A). \quad (13)$$

- (c) Calculer :

$$\Delta T = \langle T \rangle_{\text{appr.}} - \langle T \rangle_{\text{appr.}}^{\infty}, \quad (14)$$

où $\langle T \rangle_{\text{appr.}}^{\infty}$ est la valeur moyenne de T sur l'état $|L\rangle$ pour $d \rightarrow +\infty$.

- (d) Sachant que les expressions analytiques de S et A sont

$$S(\rho) = e^{-\rho} \left(1 + \rho + \frac{\rho^2}{3} \right),$$

$$A(\rho) = 2e^{-\rho} (1 + \rho),$$

où $\rho = d/a_0$ et où A est en Ry, déterminer le signe de ΔT . Est-il en accord avec le résultat exact obtenu à partir du théorème du viriel ? Conclure.

Exercice III - Effet Jahn-Teller dans un trimère de lithium

Énoncé de l'effet Jahn-Teller : Une configuration spatiale symétrique d'un édifice atomique non linéaire dont le niveau d'énergie est dégénéré n'est jamais à l'état fondamental. Il y a toujours un niveau plus bas, non dégénéré, qui correspond à une configuration spatiale moins symétrique.

On considère la structure d'une molécule trimère de lithium ($\text{Li} : 1s^2 2s^1$). On se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Les trois atomes sont disposés aux sommets d'un triangle. On modélise la molécule dans l'approximation des liaisons fortes. On considère seulement les états provenant des orbitales $2s$ (on utilise une orbitale s par site atomique). De plus, on suppose que le recouvrement entre les orbitales $2s$ d'atomes différents est nul et que l'amplitude de saut entre deux atomes est donnée par $-t(d) = -1/d^2$, où d est la distance entre les deux atomes. La valeur moyenne de l'hamiltonien moléculaire électronique sur l'état $|2s\rangle$ d'un atome donné sera notée $-E_{2s}$ (avec $E_{2s} > 0$).

- Calculer et ordonner par énergie croissante les niveaux d'énergie moléculaires pour les géométries suivantes :

- (a) Le triangle est isocèle avec une base (de longueur d_1) plus grande que les deux autres côtés (de longueur d_2) : $d_1 > d_2$.
Les trois amplitudes de saut à considérer sont donc égales à $-t_1$, $-t_2$ et $-t_2$.
Suggestion : on pourra utiliser les symétries de la molécule pour simplifier le calcul des niveaux d'énergie.
- (b) Le triangle est isocèle avec une base plus petite que les deux autres côtés : $d_1 < d_2$.
- (c) Le triangle est équilatéral. Les trois côtés du triangle sont de longueur d et les trois amplitudes de saut correspondantes sont égales à $-t$.

2. Développer les énergies propres obtenues aux questions 1a et 1b dans le cas où

$$x = \frac{|t_1 - t_2|}{t_1} \ll 1$$

et en négligeant les termes d'ordre $O(x^n)$ avec $n \geq 2$. Montrer que dans ce cas les valeurs propres sont (à une constante additive E_{2s} près) :

$$t_1, \frac{1}{3}(4t_2 - t_1), -\frac{2}{3}(t_1 + 2t_2).$$

3. L'énergie totale (E_{tot}) de la molécule pour une géométrie donnée est la somme de l'énergie électronique et de l'énergie de répulsion entre les noyaux. L'énergie électronique est la somme des énergies des orbitales moléculaires occupées. On suppose que pour chaque paire d'atomes l'énergie de répulsion entre les noyaux est égale à $1/d^{12}$, où d est la distance entre les deux atomes. La géométrie d'équilibre de la molécule est celle qui minimise l'énergie totale.

On considère uniquement les géométries décrites à la question 1 et on suppose que $x = |t_1 - t_2|/t_1 \ll 1$ (on utilise donc les valeurs propres obtenues à la question 2).

(a) Donner l'expression de l'énergie totale de la molécule chargée Li_3^+ . Remarquer qu'elle se met sous la forme d'une somme de deux fonctions à une variable, qu'on précisera. Montrer que ces deux fonctions sont minimales pour une même valeur de t finie. En déduire que la géométrie d'équilibre de Li_3^+ est un triangle équilatéral.

(b) Donner l'expression de l'énergie totale de la molécule neutre Li_3 . On devra considérer séparément les deux cas $d_1 > d_2$ et $d_1 < d_2$. Remarquer que dans chaque cas, E_{tot} se met sous la forme d'une somme de deux fonctions à une variable, qu'on précisera. Calculer les valeurs de t_1 et t_2 qui minimisent ces deux fonctions. Vérifier qu'elles appartiennent bien au domaine de validité des solutions. En déduire que la géométrie d'équilibre de la molécule neutre Li_3 est un triangle isocèle. Déterminer si cette géométrie d'équilibre est telle que $d_1 > d_2$ ou $d_1 < d_2$.
Suggestion : pour cette dernière question, on pourra montrer que

$$\begin{aligned} \min(E_{\text{tot}}^{d_1 > d_2}) &\propto (1/3)^{6/5} + 2(4/3)^{6/5}, \\ \min(E_{\text{tot}}^{d_1 < d_2}) &\propto (5/3)^{6/5} + 2(2/3)^{6/5}, \end{aligned}$$

où le facteur de proportionnalité est le même dans les deux cas.

On donne $(1/3)^{6/5} + 2(4/3)^{6/5} \simeq 3.092$ et $(5/3)^{6/5} + 2(2/3)^{6/5} \simeq 3.075$.