

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY
» DE SAIDA FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : physique computationnelle

Par : Khatir mokhtaria

Sur le thème

*Détermination l'état 1s et 2s de l'atome d'hélium
par la méthode variationnelle*

Soutenu le : 22/09/2020 devant le jury composé

Mr : Boudali Abdelkader	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr : Kouidri Smail	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr : Doumi Bendouma	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinateur
Mme : Benhalima Nadia	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinatrice

Année Universitaire 2019 - 2020

Remerciement

Je remercie Dieu tout puissant qui m'a aidé de terminer ce travail.

Je tiens, avant tout, à exprimer ma profonde gratitude à monsieur Kouidri Smail , qui a assumé la direction de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour son dévouement, sa patience, sa disponibilité, ses conseils et son aide constante qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

Je remercie les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail et d'y apporter leur caution.

DEDICACES

Je dédie ce travail à mes parents, ma mère pour ses encouragements et ses prières tout au long de mes études, mon père pour tout ce qu'il a fait pour que je puisse avoir ce résultat. Je le dédie à mes frères et sœurs .

A tous mes amis sans citer les noms.

Table de Matière

Table de Matière

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I:

Principe de résolution de l'équation de Schrödinger

1.1 Introduction.....	04
1.2 L'équation de Schrödinger et nouvelle mécanique.....	05
1.2.1 Son écriture en coordonnées cartésiennes.....	05
1.2.2 Écriture de l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques.....	06
1.3 Sa solution.....	09
1.3.1 la méthode de perturbation	09
a-Principe de la méthode	09

Chapitre II:

La méthode variationnelle

2.1 Introduction	14
2.2 Présentation de la méthode.....	15
2.3 Application à un atome hydrogénoïde	17
2.4 Application à l'atome d'hélium	18

Chapitre III:

Résultat et discussions

3.1 Introduction.....	22
3.2 Formalisme variationnel	25
3.3 Condition de stationnarité pour l'état fondamental et les états excités ...	25
3.4 Condition de stationnarité pour l'état fondamental et les états excités ...	26
3.4.1 Principe variationnel pour les états excités ?.....	26

Table de Matière

3.4.2 Formulation générale.....	28
3.5 Les étapes de calcul.....	28
3.6 Partie numérique.....	28
3.7 Partie théorique	29
3.8 L'Organigramme du code de calcul	32
3.4 Résultats et Discussion	33
Conclusion générale	39
Bibliographie.....	41

Liste de Figure

Liste de Figure

Figure I -1 Représentation du système des coordonnées sphériques.....07

Figure III-1 Présentation de l'évolution de l'énergie en fonction du parametre alpha.....33

Figure III-2 Présentation de l'évolution des fonctions propre 1s et 2s et leurs probabilités en fonction du rayon exprimé en unité du rayon de Bohr.....34

Figure III-3 Présentation de l'évolution des fonctions propre 1s et 2s et leurs probabilités en fonction du rayon exprimé en unité du rayon de Bohr.....35

Figure III-4 Présentation de l'évolution de l'énergie repulsive en fonction du paramètre alpha.....36

Introduction générale

Introduction

Ce travail entre dans le cadre de la préparation d'un diplôme en Master physique option physique computationnelle où nous nous intéresserons à déterminer les solutions de l'équation de Schrödinger relatif à l'atome le plus léger via une méthode variationnelle.

Bien que cette méthode se base sur les calculs des dérivées trouve son explication en physique quantique via un théorème nommé de Ritz qui se base principalement sur un ensemble de fonctions d'essai solution de l'équation de Schrödinger mais qui correspondent à une meilleure énergie minimale décrivant bien sur l'état où le système serait stable dite aussi état fondamental.

Mais avant d'entamer cette méthode variationnelle rappelons l'origine de cette équation qui décrit toute la physique microscopique. Cette fameuse équation dite aussi Equation de Schrödinger a été établie en 1925. Elle ne tient pas en compte l'aspect relativiste, qui est pourtant alors bien connue auparavant [1]. Dans cette équation, l'espace et le temps n'interviennent pas de la même manière : le terme du temps est linéaire alors que celui de l'espace est quadratique.

En effet, sa forme mathématique se déduit par des formules relativistes (où les termes du temps et de l'espace sont tous deux quadratiques) mais cette voie le mena dans une impasse : les valeurs des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène calculées avec l'équation relativiste ne correspondaient pas aux résultats expérimentaux [2]. Ce qui laissa Schrödinger recommencer ses recherches à partir des formules classiques Newtoniennes, jusqu'à ce que ces calculs correspondent aux résultats expérimentaux déduits par plusieurs auteurs [3].

Dans ce travail nous allons utiliser la méthode variationnelle pour résoudre le problème de l'atome d'hélium tout en se basant sur un ensemble de fonctions d'essai pour pouvoir déterminer ces états en particulier 1s et 2s. Rappelons que ce système a été déjà calculé par plusieurs auteurs en commençant par Niels Bohr qui l'a introduit d'une manière classique en

Introduction générale

utilisant une relation empirique donnant l'action comme un nombre entier fois une constante fondamentale donnée par Planck.

Le premier chapitre permet d'exposer succinctement quelques notions de base sur les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger en prenant le potentiel comme une petite correction ce qui nous obligera de l'étudier d'une manière perturbative. Il s'agira d'un survol rapide tout en rappelons certaines formules déjà utilisées par plusieurs auteurs [4].

Le deuxième chapitre consiste à décrire brièvement la méthode variationnelle du fait qu'elle représente le cœur de ce petit travail tout en minimisant l'énergie totale du système et ajustant les paramètres pour pouvoir obtenir la meilleure énergie qui décrit l'état fondamental du système.

Le troisième chapitre représente la partie la plus laborieuse de ce modeste travail du fait qu'il contient nos applications analytiques et numériques de la méthode déjà exposée au chapitre précédent. Il s'agira d'introduire des conversions numériques de tout ce que nous avons vu théoriquement et rappelons certaines applications de cette atome qui proviennent de la fusion de l'hydrogène via l'effet tunnel rappelons ici que la force de répulsion électrostatique des deux protons est vaincue par l'effet tunnel.

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion qui expose nos résultats obtenus et qui laisse cette nouvelle génération d'exploiter.

Chapitre I : Principe de résolution de l'équation de Schrödinger

1.1 Introduction :

A l'état macroscopique, la mécanique classique présente un grand succès et nous permet de prédire avec certitude le mouvement future des systèmes physiques, mais à l'échelle de l'atome et ci-dessous sa restaient insatisfaisant [5]. En effet cette mécanique ne peut pas nous donnez une explication rigoureuse du mouvement de l'électron dans l'atome la plus léger Hydrogène. Alors vue ces handicap via l'interprétation de plusieurs phénomènes physiques qui ont marqué un point tournant en physique du 19 siècle les physiciens de l'époque ont cherchés une autre mécanique qui va leurs sauver vis-à-vis les expériences comme exemple les fentes de Young, l'effet photoélectrique et l'effet Compton ect...

Alors l'idée était fixé par Planck en interprétant avec précision le corps noir et a été utilisé par Albert Einstein en utilisant la quantification de l'énergie en quantum et aussi par Maxwell en se basant sur la nature ondulatoire de la lumière lui a permet de mieux expliquer les fentes de Young.

Puis avec le principe de la dualité onde corpuscule formulé par Louis de Broglie a permet de mieux comprendre plusieurs expériences et a donné une grand pousse a la mécanique quantique.

D'ailleurs W.Heisenberg et E. Schrödinger entre 1925 et 1926 ont formulé cette nouvelle mécanique en se basant sur un principe de l'indétermination de la position et de l'impulsion et de la fameuse équation des ondes appelé aussi équation de Schrödinger ce qui a laissé la mécanique quantique se placer dans les rails et d'aller vers des nouvelles découvertes jusqu'a maintenant [6].

Puis avec P. Dirac, J. Von Neumann, M. Born et d'autres... cette mécanique une nouvelle a traversé plusieurs stations vers les nouvelles découvertes de phénomènes en phénomènes [7].

Chapitre I : Principe de résolution de l'équation de Schrödinger

1.2 L'équation de Schrödinger et nouvelle mécanique

L'équation de Schrödinger a été découverte par le physicien Erwin Schrödinger en 1926. Cette équation a décrit l'évolution de l'onde de probabilité d'un électron (ou de sa fonction d'onde). Elle constitue l'un des fondements de la théorie quantique.

Sa résolution se base sur la connaissance de sa fonction potentielle. Bien qu'elle représente une équation différentielle de second degré par rapport à la position et premier degré par rapport au temps son problème réside sur la nature de la fonction potentielle. Nous en donnerons ici un bref aperçu concernant sa résolution

1.2.1 Son écriture en coordonnées cartésiennes

Nous nous limitons ici à l'étude des solutions stationnaires, fournies par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I-1})$$

Où E et ψ sont respectivement l'énergie et la fonction d'onde de la particule et H représente l'opérateur hamiltonien; ; qui est définie classiquement par la relation

$$H = T + V \quad (\text{I-2})$$

avec T est l'opérateur énergie cinétique il s'écrit comme :

$$T = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{I-3})$$

Où : p est l'impulsion de la particule.

Cependant, en mécanique quantique l'impulsion est un opérateur

différentiel : $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ (I-4)

Où : \hbar est la constante de Planck réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

Et nabla $\vec{\nabla}$ est le vecteur gradient dont les trois composantes cartésiennes

Chapitre I : Principe de résolution de l'équation de Schrödinger

sont $(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$.

Les équations (I-1) à (I-3) permettent de réécrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x, y, z)\right)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (\text{I-5})$$

C'est l'équation de Schrödinger indépendante du temps appliqué à un cas stationnaire.

On peut utiliser certaines simplification comme en théorie quantique des champs et en physique des particules toute en choisissant un système d'unité qui vérifie :

$$\hbar = 2m = e = c = 1 \quad (\text{I-6})$$

qui sont des constantes universelle (la constante de Planck réduite, la masse, la charge de l'électron et la vitesse de la lumière).

1.2.2- Ecriture de l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques :

Le passage d'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes, vers les coordonnées sphériques ; $\psi(\mathbf{r})$ devient : $\Psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi(r, \theta, \varphi)$

Et en écrivant aussi le Laplacien (Δ) en coordonnées sphériques

Nous représentons traditionnellement un système en coordonnées sphériques de la façon suivante:

Chapitre I : Principe de résolution de l'équation de Schrödinger

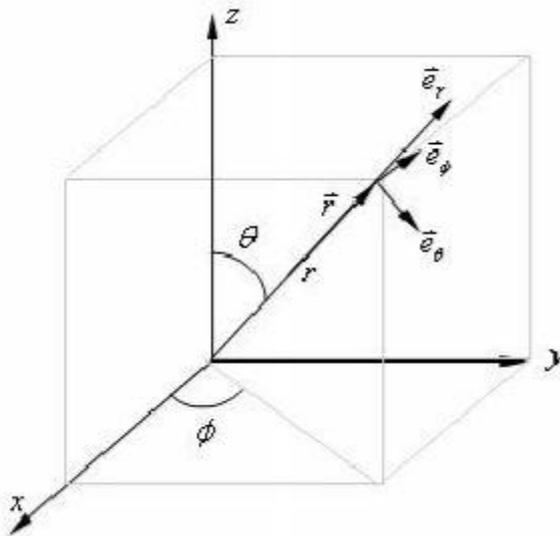


Figure (1): Représentation du système des coordonnées sphériques

Rappelons que la relation entre les coordonnées cartésiennes et sphériques sont données par les relations:

$$\begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} ; 0 \leq r < \infty \\ \varphi = \tan^{-1}(y/x) ; 0 \leq \varphi \leq 2\pi \\ \theta = \cos^{-1}\left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}\right) = \cos^{-1}(z/r) ; 0 \leq \theta \leq \pi \end{cases} \quad (I - 7)$$

Nous avons inversement:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

Pour trouver l'expression du Laplacien en coordonnées sphériques, nous allons utiliser l'intuition du physicien et les notions de similitude entre les coordonnées.

Chapitre I : Principe de résolution de l'équation de Schrödinger

Où (Δ) est définie comme le carrée d'opérateur nabla, donc l'opérateur Laplacien en coordonnées cartésiennes est donné par :

$$\Delta = \vec{\nabla}^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (\text{I } 8)$$

Et l'opérateur nabla dans les trois composantes sphériques est :

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

À partir de la définition de (Δ) et la dernière expression, nous obtenons l'expression finale de l'opérateur Laplacien en coordonnées sphériques, appelé aussi laplacien sphérique, est défini en termes de distance \mathbf{r} de l'origine du système de coordonnées et en termes de deux angles ; la latitude (θ) et l'angle azimutal (φ) comme suit :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (\text{I-9})$$

Maintenant; en gardant à l'esprit l'équation de Schrödinger donné dans l'équation(I-5), nous allons utiliser la relation de (Δ) en coordonnées sphériques donnée par (I-9), et nous développons l'équation de Schrödinger dans les systèmes de coordonnées sphériques nous aboutissons à :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \psi(r, \theta, \varphi) + V(r)\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \quad (\text{I} - 10)$$

1.3 Sa solution:

Les solutions analytiques exactes de l'équation de Schrödinger pour des potentiels physiques sont très essentielles puisque la connaissance des fonctions d'ondes et de l'énergie contient toute l'information importante possible des propriétés physiques du système quantique. Ils existent plusieurs méthodes pour résoudre l'équation de Schrödinger, le choix d'une méthode particulière repose généralement sur la forme du potentiel et sur celle de la fonction d'onde recherchée

Rappelons quelques méthodes fréquemment utilisées:

1.3.1 la méthode de perturbation

a-Principe de la méthode

Cette méthode s'applique dans le cas d'un système stationnaire ou l'Hamiltonien est écrit sous la forme [8] :

$$H = H_0 + W \quad (\text{I-11})$$

où H_0 est un opérateur indépendant du temps et dont on connaît les valeurs propres et les états

propres et W est un opérateur dont les éléments de matrice dans une représentation données sont petits par rapport à ceux de H_0

H_0 est appelé « hamiltonien non perturbé » W est appelé « perturbation ». Si W ne dépend pas du temps, la perturbation est dite stationnaire.

Pour assurer que W est plus petit que H_0 on introduit un paramètre réel λ , que l'on l'impose d'être ($\lambda \ll 1$), ce qui permet d'écrire :

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V \quad (\text{I-12})$$

V est de l'ordre de H_0 .

Pour $\lambda = 0$, $H(\lambda)$ coïncide avec l'hamiltonien non perturbé H_0 .

Chapitre I : Principe de résolution de l'équation de Schrödinger

Dans cette méthode, nous allons résoudre de manière approchée l'équation aux valeurs propres de en développant les énergies et les états propres de en série de puissance du paramètre qu'on appellera paramètre de perturbation.

a.1- Valeurs propres de $H(\lambda)$:

L'équation aux valeurs propres de $H(\lambda)$ s'écrit :

$$H(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle \quad (\text{I-13})$$

En remplaçant $H(\lambda)$ par l'expression (2.2), l'équation (2.3) devient:

$$(H_0 + \lambda V) |\Psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle \quad (\text{I-14})$$

on sait que, on admet que $\lambda \ll 1$, $E(\lambda)$ et $\Psi(\lambda)$ peuvent être développés en puissance de λ la forme :

$$E(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda \varepsilon_1 + \lambda^2 \varepsilon_2 + \dots + \lambda^p \varepsilon_p + \dots = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \varepsilon_p \quad (\text{I-15})$$

Et

$$|\Psi(\lambda)\rangle = |\psi^0\rangle + \lambda |\psi^1\rangle + \dots + \lambda^p |\psi^p\rangle = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p |\psi^p\rangle \quad (\text{I-16})$$

Nous reportons ces développements dans l'équation (2.4), on obtient :

$$(H_0 + \lambda V) \left(\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p |\psi^p\rangle \right) = \left(\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \varepsilon_p \right) \left(\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p |\psi^p\rangle \right) \quad (\text{I-17})$$

L'égalité des coefficients de puissances successive de dans les deux membres donne un ensemble des équations appelées équation de perturbation:

Pour les termes d'ordre 0 : (λ^0)

$$(H_0 - \varepsilon_0) |\psi^0\rangle = 0 \quad (\text{I-18})$$

Pour les termes d'ordre 1: (λ^1)

Chapitre I : Principe de résolution de l'équation de Schrödinger

$$(H_0 - \varepsilon_0)|\psi^1\rangle + (W - \varepsilon_1)|\psi^0\rangle = 0 \quad (\text{I-19})$$

Pour les termes d'ordre 2: (λ^2)

$$(H_0 - \varepsilon_0)|\psi^2\rangle + (W - \varepsilon_1)|\psi^1\rangle - \varepsilon_2|\psi^0\rangle = 0 \quad (\text{I-20})$$

On négligeant dans le développement de $E(\lambda)$, et $|\Psi(\lambda)\rangle$ les termes d'ordre supérieur à 2

c'est - à

- dire on se limitera en fait aux trois premières équations.

b-La correction d'énergie

On a trouvé la correction à l'énergie d'ordre 1 jusqu' à l'ordre 2 par la projection des équations de perturbation (1-54) sur l'état $|\psi^0\rangle$ qui donne en tenant compte .

$$\langle \psi^0 | \psi^0 \rangle = 1 \quad (\text{I-21})$$

la correction au premier ordre à l'énergie non dégénéré est égale à la valeur moyenne de la perturbation W dans l'état non-perturbé $|\phi_n\rangle$

$$\varepsilon_1 = \langle \psi^0 | V | \psi^0 \rangle = \langle \phi_n | V | \phi_n \rangle \quad (\text{I-22})$$

avec:

$$H_0 |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \quad (\text{I-23})$$

La correction à l'énergie au deuxième ordre s'écrit comme suit:

$$\varepsilon_2 = \sum_{m \neq n} \sum_{\alpha} \frac{\langle \phi_n | V | \phi_m^{\alpha} \rangle}{E_n - E_m} \quad (\text{I-24})$$

b.1-La correction au vecteur propre

La correction au 1^{er} ordre du vecteur propre est une superposition linéaire de tous les états non perturbés autre que $|\phi_n\rangle$ cette correction s'écrit sous la forme:

Chapitre I : Principe de résolution de l'équation de Schrödinger

$$|\psi^1 \rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{\alpha} \frac{\langle \phi_n | V | \phi_m^{\alpha} \rangle}{E_n - E_m} |\phi_m \rangle \quad (\text{I-25})$$

La correction au 2^{ème} ordre est :

$$|\psi^2 \rangle = \sum_{m \neq p} \sum_{n \neq p} \left(C_n \frac{\langle \phi_m | W | \phi_n \rangle}{E_p - E_m} - \frac{C_m \langle \phi_p | W | \phi_p \rangle}{E_p - E_m} \right) |\phi_m \rangle - \frac{1}{2} \sum_n |C_n|^2 |\phi_p \rangle \quad (\text{I-26})$$

avec:

$$C_n = \frac{\langle \phi_n | V | \phi_p \rangle}{E_p - E_m} \quad (\text{I-27})$$

Les valeurs propres et les vecteurs propres de l'Hamiltonien perturbé H s'obtiennent en utilisant les développements (2.5) et (2.6) On obtient donc : $|\psi \rangle = |\phi_n \rangle +$

$$\sum_{\alpha} \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m^{\alpha} | V | \phi_n \rangle}{E_n - E_m} |\phi_m^{\alpha} \rangle + \dots \quad (\text{I-28})$$

Et

$$E = E_n + \langle \phi_n | V | \phi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{\alpha} \frac{\langle \phi_n | V | \phi_m^{\alpha} \rangle}{E_n - E_m} |\phi_m \rangle + \dots \quad (\text{I-29})$$

Chapitre II: La méthode variationnelle

2.1 Introduction

Il est intéressant d'étudier les atomes, et en particulier leur structure électronique, afin de pouvoir expliquer et prédire leur comportement lorsqu'ils engagent une liaison chimique avec d'autres atomes, ou bien leurs propriétés magnétiques, leur couleur. Cependant comme il s'agit de systèmes à plus de deux corps en interaction électrostatique (noyau et Z électrons), la résolution analytique exacte des atomes à plusieurs électrons est impossible. En effet, comme l'hamiltonien du système comprend un terme d'interaction coulombienne entre les électrons, le potentiel dépend fortement de l'état des différents électrons. De plus, ce terme est loin d'être petit devant les autres termes de l'hamiltonien, ce qui implique qu'on ne peut pas le traiter en perturbation. Il s'agit donc d'utiliser une méthode variationnelle.

La point de départ de toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes à plusieurs électrons s'appelle *l'approximation du champ central*. L'idée de base de cette approximation est que chacun des électrons se meut dans un potentiel sphérique qui prend en compte l'attraction du noyau et les contributions des autres électrons, et donc que le problème se réduit à un problème de Z particules indépendantes dans un potentiel sphérique effectif. Nous allons tout d'abord nous intéresser aux diverses propriétés de ce potentiel et en déduire un certain nombre de résultats qui peuvent être compris sans le déterminer de manière précise; puis nous nous intéresserons à diverses méthodes qui permettent l'étude de ce potentiel, en particulier la méthode de Hartree, élaborée en 1928 et généralisée en 1930 par Slater et Fock afin que les résultats respectent le principe de Pauli. Nous concluons par les corrections à apporter aux résultats issus de l'approximation du champ central

On sait que la méthode des perturbations stationnaire nécessite la connaissance des valeurs propres et des vecteurs propres associés au Hamiltonien non perturbé, mais quand on ne peut pas décomposer le hamiltonien total du système en une partie principale et une perturbation W , ce qui rend la résolution de l'équation aux valeurs propres de très difficile [9]. Dans ce cas, il nécessite de connaître l'énergie de l'état fondamental, donc pour résoudre ce problème on a alors recours à la méthode variationnelle [10], qu'est un outil d'approximation simple mais très utile dans de nombreux problèmes de physique quantique ou il est très difficile à connaître la

Chapitre II : La méthode variationnelle

solution exacte. Elle est basée sur des étapes mathématique que nous allons résumés comme suit [11]

2.2 Présentation de la méthode

Tentons d'estimer la valeur de l'énergie de l'état fondamental E_0 de H en se donnant un ket variationnel $|\psi\rangle$ sensé être très proche du ket d'état fondamental $|0\rangle$ Pour cela on définit $E[|\psi\rangle]$, telle que [12]:

$$E[|\psi\rangle] = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (\text{II-1})$$

où l'on a tenu compte du fait que le ket $|\psi\rangle$ n'est pas nécessairement normalisé. Le théorème de Ritz stipule alors que :

$$E[|\psi\rangle] \geq E_0 \quad (\text{II-2})$$

Autrement dit, le choix d'un ket variationnel conduit à une borne supérieure pour E_0

Preuve : Même si on ne connaît pas les états propres exacts de H on peut formellement développer $|\psi\rangle$ sur la base des $\{|k\rangle\}$ et écrire :

$$|\psi\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_k |k\rangle \quad (\text{II-3})$$

Où $c_k \langle\psi|k\rangle \in \mathbb{C}$. On a alors :

$$E[|\psi\rangle] = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2 E_k}{\sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2} = E_0 + \frac{\sum_{k=1}^{\infty} |c_k|^2 (E_k - E_0)}{\sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2} \geq E_0 \quad (\text{II-4})$$

où l'on a utilisé le fait que $E_k = E_k - E_0 + E_0$ et que $E_k > E_0$ pour tout $k > 0$

Une autre manière d'interpréter ce théorème est de dire que tout ket propre exact $|k\rangle$ de H dont la valeur propre est E_k est un ket d'état qui rend $E[|\psi\rangle]$ stationnaire. Pour le voir, supposons que :

$$|\psi\rangle = |k\rangle + |\delta k\rangle \quad (\text{II-5})$$

Chapitre II : La méthode variationnelle

où $|\delta k\rangle$ conduit à une petite déviation de $|\psi\rangle$ par rapport à $|k\rangle$. En substituant ce ket variationnel dans (IV-1) et en ne gardant que les termes du premier ordre en $|\delta k\rangle$, on obtient :

$$\delta E = E[|k\rangle + |\delta k\rangle] - E[|k\rangle] = \frac{\langle \delta k | H - E_k | k \rangle + \langle k | H - E_k | \delta k \rangle}{\langle k | k \rangle} + o(\delta k)^2 \quad (\text{II-6})$$

où l'on a posé $E_k = \langle k | H | k \rangle / \langle k | k \rangle$. Ceci implique que $|k\rangle$ est un état propre exact de H et conduit donc à l'annulation des termes d'ordre 1. On démontre ainsi le fait que tout ket propre exact $|k\rangle$ rend $E[|\psi\rangle]$ stationnaire au sens du calcul des variations. Considérons en particulier le cas de l'état fondamental évoqué au début de cette section. Notons le ket variationnel associé : $|0\rangle + |\varepsilon\rangle$ où $|0\rangle$ est le ket exact. Un point important à remarquer est que si le ket variationnel ne diffère que d'un $\varepsilon \rightarrow 0$ par rapport au ket fondamental exact alors l'énergie associée à cet état ne sera surestimée que d'une quantité $\varepsilon^2 \ll \varepsilon \ll 1$ par rapport à la valeur exacte E_0 . C'est pour cette raison que la méthode variationnelle est très efficace. Toute l'efficacité de la méthode variationnelle réside dans le bon choix du ket variationnel.

Cependant, la méthode variationnelle ne nous dit pas comment choisir ce ket variationnel.

Pour cela il faut recourir à l'intuition physique ; par exemple, le comportement asymptotique de la fonction d'onde à grande distance ainsi que des considérations de symétrie. Une fois la forme de la fonction

d'onde donnée, on peut en pratique s'aider en paramétrisant cette fonction par un ou plusieurs paramètres : $\lambda_1, \lambda_2 \dots$. Il s'agit alors d'évaluer $E[|\psi\rangle] \equiv E[\lambda_1, \lambda_2 \dots]$ et de minimiser cette fonction par rapport aux paramètres variationnels :

$$\frac{\partial E[|\psi\rangle]}{\partial \lambda_1}, \frac{\partial E[|\psi\rangle]}{\partial \lambda_2}, \dots \quad (\text{II-7})$$

Ceci permet de déterminer la valeur optimale des paramètres λ_i qui doivent ensuite être substitués dans la fonction d'onde variationnelle et dans l'énergie associée à cet état.

2.3 Application à un atome hydrogénoïde

Afin d'illustrer la méthode, considérons tout d'abord le cas simple d'un atome d'hydrogénoïde de charge Z dans son état fondamental. L'objectif est d'obtenir, au moyen de la méthode variationnelle, la fonction d'onde de l'état fondamental ainsi que l'énergie de l'état fondamental. Comme point de départ, on choisit pour fonction d'onde variationnelle du fondamental :

Chapitre II : La méthode variationnelle

$$\psi_{\lambda}(\vec{r}) = C e^{-\lambda \frac{r}{a_0}} \quad (\text{II-8})$$

où λ est un paramètre variationnel sans dimension, a_0 le rayon de Bohr réduit et C une constante de normalisation. La dépendance exponentielle a été choisie de manière arbitraire. On aurait tout aussi bien pu partir d'une dépendance algébrique ou d'une gaussienne ou tout autre fonction de carré sommable ce que l'on attend de la fonction d'onde associée à un état lié. Par ailleurs, la

fonction variationnelle est à symétrie sphérique (elle ne dépend que de r et pas des angles) ce que l'on attend de la fonction d'onde de l'électron dans l'état fondamental ($n = 1$ et $l = 0$).

Enfin, des grandeurs physiques entrant dans le modèle de l'atome d'hydrogénoïde, le seul paramètre ayant l'adimension d'une distance est le rayon de Bohr réduit. De cette manière le paramètre variationnel [13]

a pu être pris sans dimension. Après normalisation, la fonction d'onde variationnelle s'écrit :

$$\psi_{\lambda}(\vec{r}) = \left(\frac{\lambda^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-\lambda \frac{r}{a_0}} \quad (\text{II-9})$$

Il s'agit maintenant d'évaluer $E[\lambda] = \langle \phi_{\lambda} | H | \phi_{\lambda} \rangle$ où H est l'hamiltonien de l'atome d'hydrogénoïde :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{R} \quad (\text{II-10})$$

Après calculs, le résultat est donné par :

$$E[\lambda] = \left(\frac{\lambda^2}{2} - Z\lambda\right) \frac{e^2}{a_0} \quad (\text{II-11})$$

Le paramètre λ minimisant cette énergie est donné par :

$$\lambda_m = Z \quad (\text{II-12})$$

La méthode variationnelle conduit alors aux résultats suivants pour la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental :

$$\psi_{\lambda}(\vec{r}) = \left(\frac{\lambda^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-\lambda \frac{r}{a_0}}, E_1 = -Z^2 \frac{e^2}{2a_0} \quad (\text{II-13})$$

2.4 Application à l'atome d'hélium

Considérons maintenant le cas d'un atome d'hélium. Cet atome très simple est le deuxième élément de la classification périodique. Il possède deux électrons et est donc le premier élément à sortir de la classe des atomes hydrogénoïdes. L'hamiltonien à deux électrons s'écrit :

$$H = \frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m} - \frac{ze^2}{R_1} - \frac{ze^2}{R_2} + \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} \quad (\text{II} - 14)$$

où les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique des électrons, les deux suivants à l'énergie d'interaction de chaque électron avec le potentiel central du noyau de charge $Z = 2$ pour l'hélium et le dernier terme à l'énergie d'interaction entre les deux électrons. Malgré la simplicité apparente de ce modèle, il n'y a pas de solution exacte pour l'atome d'hélium. La difficulté provient de l'interaction entre les deux électrons dont la prise en compte nécessite le recours à des méthodes d'approximation. Il se trouve que l'une des premières applications de la méthode variationnelle a concerné l'atome d'hélium. Nous allons reprendre ce calcul qui consiste à évaluer l'énergie d'ionisation de l'atome d'hélium. Cette énergie est définie comme l'énergie qu'il faut fournir pour exciter les deux électrons de l'état fondamental au bas du continuum. La valeur mesurée expérimentalement est donnée par

$$E_I^{(exp)} \approx 78.9698 \text{ eV} \quad (\text{II-15})$$

D'après la discussion suivant l'équation (IV - 14), les états propres de sont soit totalement symétriques soit totalement antisymétriques. Les particules concernées étant des fermions, c'est la solution totalement antisymétrique qu'il faut retenir. La fonction d'onde à deux électrons a la structure suivante :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times (m_{s1}, m_{s2}) \quad (\text{II-16})$$

où ϕ est la partie orbitale, χ la partie de spin. Puisque les deux électrons sont dans la même orbitale, correspondant à l'état fondamental, la partie orbitale doit être symétrique. Ceci fixe la partie de spin qui doit être antisymétrique et correspond donc à un état singulet. Reste à déterminer l'expression de la partie orbitale. Pour cela, commençons par négliger l'interaction entre électrons,

Chapitre II : La méthode variationnelle

le dernier terme dans (IV – 14) On se trouve alors avec deux électrons indépendants. La fonction d'onde est alors de la forme $|\psi_+(1,2)\rangle = |k, k\rangle$ et la partie orbitale s'écrit :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) = \frac{z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{z}{a_0}(r_1+r_2)} \quad (\text{II} - 17)$$

où $\psi(\vec{r}_1)$ est la fonction d'onde (normalisée) à un électron de l'état fondamental d'un atome hydrogénoïde, $\psi(\vec{r}) = \left(\frac{z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2}$ L'énergie associée à cet état est donnée par :

$$E^{(0)} = 2 \times 2^2 E_1 = 8E_1 = -8 \frac{e^2}{2a_0} \quad (\text{II} - 18)$$

En peut alors en déduire l'énergie d'ionisation de l'atome d'hélium en l'absence d'interaction entre les électrons :

$$E_I^{(0)} = -E^{(0)} = 8Ry = 108,8eV \quad (\text{II} - 19)$$

L'écart relatif à la valeur expérimentale est d'environ 38% ce qui n'est pas négligeable. Par ailleurs, la valeur théorique est supérieure à la valeur expérimentale. L'interaction entre les électrons devrait en principe améliorer ce résultat. Celle-ci étant répulsive, elle devrait réduire (en valeur absolue)

$E^{(0)}$ et donc $E_I^{(0)}$

On cherche maintenant à évaluer cette même énergie au moyen de la méthode variationnelle. Pour cela, on se donne la fonction d'onde variationnelle suivante associée à l'état fondamental :

$$\phi_\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\lambda^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{\lambda}{a_0}(r_1+r_2)} \quad (\text{II} - 20)$$

où λ est le paramètre variationnel. Cette fonction variationnelle est compatible avec les symétries du problème pour l'état fondamental de l'hélium (symétrie sphérique et tend vers 0 à l'infini). En fait, cette fonction a la même forme que dans le cas des électrons indépendants avec $Z \rightarrow \lambda$. Le paramètre λ correspond donc à la charge effective du noyau. Au moyen de cette fonction, on peut

alors calculer l'énergie variationnelle : $E[\lambda] = \langle \phi_\lambda | H | \phi_\lambda \rangle$ (la partie de spin normalisée s'intègre trivialement et ne contribue pas à l'énergie). Après calculs, on obtient le résultat :

$$E[\lambda] = \left(\lambda^3 - 2 \lambda \left(Z - \frac{5}{16} \right) \right) \frac{e^2}{a_0} \quad (\text{II} - 21)$$

La valeur de λ_m minimisant $E[\lambda]$ est donnée par :

$$\lambda_m = Z - \frac{5}{16} \quad (\text{II} - 22)$$

ce qui correspond à une réduction de la charge effective du noyau. Ce résultat très important est l'une des manifestations les plus commune de l'effet des interactions entre électrons :

l'écrantage.

L'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hélium est alors estimée à :

$$E[\lambda_m] = -2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 Ry \quad (\text{II} - 23)$$

ce qui conduit à l'énergie d'ionisation suivante :

$$E_I^{(var)} = 2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 Ry = 2 \left(\frac{27}{16} \right)^2 Ry \cong 5,69531 Ry \quad (\text{II} - 24)$$

L'écart relatif par rapport au résultat expérimental est alors de 1,9% ce qui est maintenant assez proche de la valeur expérimentale. Le calcul présenté ici est proche du calcul original de E. A. Hylleraas

de 1929. Ce dernier avait utilisé une fonction d'onde avec 6 paramètres variationnels ce qui permet de réduire l'écart à 0,026%. Depuis, des fonctions d'ondes de plus en plus complexes ont été utilisées. Par exemple, un calcul de 2002 de V. I. Korobov utilisant 5200 paramètres variationnels, conduit à un écart relatif de 0,0095%. [14]

Chapitre III:

Résultat et discussions

3.1 Introduction

Maintenant nous arrivons à la partie la plus laborieuse de notre travail ou nous allons convertir tout ce que nous avons vu au chapitre précédent à des formules numériques pour pouvoir les injecter dans un travail numérique accessible à nous donner des résultats satisfaisants.

Dans cette partie la méthode variationnelle était le cœur de ce travail. Il est bien connu que dans cette méthode la recherche des bonnes fonctions d'onde est basée sur le vari ajustage du paramètre alpha qui minimise l'énergie totale du système utile pour déterminer les valeurs limites supérieures des énergie nous rappelons que dans cette méthode on devrait

avoir que la quantité physique suivante : $\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ soit stationnaire.

3.2 Formalisme variationnel

La solution de l'équation de Schrödinger n'est possible que si notre énergie potentielle attractive et répulsive soit connu pour ce cas qui présente un nombre atomique faible par exemple Hélium. Par contre la sa solution numérique repose sur certain critère qui dépend des conditions sur les paramètres d'ajustage qui vont être posés pour vérifier que l'énergie soit minimale. Alors partant de l'équation suivante :

$$H|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle \quad (\text{III-1})$$

avec $n = 0, 1, 2, \dots$ et

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \quad (\text{III-2})$$

Chapitre III : Résultats et discussions

Les vecteurs forment une base orthonormé tel que tous vecteur $|\psi\rangle$ de l'espace des états peut être développé sur cette base des vecteurs propres de H .

Les vecteurs de base doivent verifier ces deux conditions :

$$\begin{cases} \langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle = \delta_{nn'} \\ \langle \sum_n | \varphi_n \rangle \langle \varphi_{n'} | = 1 \end{cases} \quad (\text{III-3})$$

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |\varphi_n\rangle \quad (\text{III-4})$$

où les $C_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle$ sont les coefficients, complexes, du développement. La valeur moyenne de l'énergie du système dans l'état $\langle \psi |$ est

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{III-5a})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{(\sum_m C_m^* \langle \varphi_m |) H (\sum_n C_n | \varphi_n \rangle)}{(\sum_m \langle \varphi_m | C_m^*) (\sum_n C_n | \varphi_n \rangle)} \\ &= \frac{\sum_{m,n} C_m^* C_n E_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle}{\sum_{m,n} C_m^* C_n E_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle} \quad (\text{III-5b}) \end{aligned}$$

En vertu de l'hypothèse (III-5) nous pouvons déduire que

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_n |C_n|^2 E_n}{\sum_n |C_n|^2} \quad (\text{III-6})$$

Et que :

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (\text{III-7})$$

La formule (III-7) est l'équation maitresse de la théorie des variations. Elle stipule que la valeur moyenne de H pour tout état $|\psi\rangle$ constitue une valeur approchée par excès de l'énergie du niveau fondamental. Il y a égalité stricte lorsque l'état $|\psi\rangle$ est vecteur propre de H associé à l'énergie E_0 . Explicitons la méthode. Choisissons une fonction d'essai de l'état fondamental qui dépend de un ou plusieurs paramètres variationnels α_i (non explicités pour l'instant)[15]

Chapitre III : Résultats et discussions

$$\psi_t = \psi_t(\alpha_1, \alpha_2 \dots \dots \alpha_S) \quad \text{(III-8)}$$

Commençons par calculer

$$E(\alpha_1 \dots \dots \alpha_S) = \frac{\langle \psi_t | H | \psi_t \rangle}{\langle \psi_t | \psi_t \rangle} \quad \text{(III-9)}$$

Cherchons ensuite les valeurs des paramètres variationnelle α_i qui minimisent l'énergie (7) en résolvant le système d'équations

$$\frac{\partial E(\alpha_1, \dots, \alpha_S)}{\partial \alpha_i} = 0 \quad \text{(III-10)}$$

La valeur minimale de $E(\alpha)$ ainsi obtenue représente la meilleure estimation, par excès, de l'énergie de l'état fondamental telle qu'obtenue avec la fonction d'essai (6). L'équation (5) apparait comme un principe d'extrémisations.

On implémente aujourd'hui sur des ordinateurs, des fonctions d'essais complexes mais flexibles qui permettent d'obtenir des résultats très précis. Pour finir, il est important de noter que si la méthode des variations optimise l'énergie à partir de fonctions d'essais, ces dernières ne constituent pas pour autant de bonnes approximations des fonctions d'ondes vraies. Souvent elles donnent des résultats médiocres quand elles sont utilisées pour calculer d'autres grandeurs que l'énergie [16]

Alors à partir de (III-10) on déterminé l'énergie de l'état fondamental est :

$$\langle E_n \rangle = E_0 + \frac{\sum_{n \neq 0} |c_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_{n \neq 0} |c_n|^2} \quad \text{(III-11)}$$

Maintenant que la quantité $E_n - E_0 \leq 0$ pour tous $n \leq 0$ Jus qu'a $|\alpha_{n+1} - \alpha_n| \leq \varepsilon$ $\varepsilon \approx 10^{-6}$.

Le principe variationnel formulé par Ritz consiste à minimiser le problème ou choisisse une meilleure fonction $|\psi(\alpha)\rangle$ paramétrer par le paramètre $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2 \dots \dots \alpha_n)$

Nous calculons alors l'énergie

$$E(\alpha) = \frac{\langle \psi(\alpha) | H | \psi(\alpha) \rangle}{\langle \psi(\alpha) | \psi(\alpha) \rangle} \quad \text{(III-12)}$$

Et en évaluant le dérivée portes par :

$$\frac{\partial E(\alpha)}{\partial \alpha_n} = 0 \quad \text{(III-13)}$$

Qui s'annule pour donner

3.3 Condition de stationnarité pour l'état fondamental et les états excités

Revenons à la théorie exacte. Un état quantique d'essai quelconque $|\psi\rangle$ peut se décomposer comme suit,

$$|\psi\rangle = \sum_{I \geq 0} C_I (\varphi_I) \quad \text{on not} \quad C = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ \vdots \\ C_I \end{bmatrix} \quad \text{l'ensemble des paramètres variationnels}$$

et $\{|\varphi_I\rangle\}_{I=0,1,\dots}$ désigne une base orthonormée quelconque.

L'état $|\psi\rangle \equiv |\psi(C)\rangle$ devient ainsi une fonction de C [17].

L'énergie d'essai définie comme la valeur moyenne de l'énergie calculée pour $|\psi(C)\rangle$ est donc une fonction de C :

$$E(C) = \frac{\langle \psi(C) | \hat{H} | \psi(C) \rangle}{\langle \psi(C) | \psi(C) \rangle} = \frac{\sum_{I \geq 0, J \geq 0} C_I C_J \langle \varphi_I | \hat{H} | \varphi_J \rangle}{\sum_{I \geq 0} C_I^2} \quad \text{(III-14)}$$

3.4 Condition de stationnarité pour l'état fondamental et les états excités

Théorème : $|\psi(C)\rangle$ est état propre de \hat{H} si et seulement si la condition de stationnarité pour l'énergie est vérifiée [18], c'est-à-dire

$$\frac{\partial E(C)}{\partial C_J} = 0 \quad \forall J \geq 0 \quad \text{(III-15)}$$

3.4.1 Principe variationnel pour les états excités ?

— À noter que la condition de stationnarité s'applique non seulement à l'état fondamental mais également aux états excités.

— Il suffit pour s'en convaincre de considérer l'état d'essai

$$|\psi(\xi)\rangle = |\psi_0\rangle + |\psi_1\rangle \quad \text{(III-16)}$$

ainsi que l'énergie d'essai

$$E(\xi) = \frac{\langle \psi(\xi) | \hat{H} | \psi(\xi) \rangle}{\langle \psi(\xi) | \psi(\xi) \rangle} \quad \text{(III-17a)}$$

qui sont tous les deux des fonctions de ξ .

On voit alors que

$$E(\xi) = \frac{\langle \psi(\xi) | \hat{H} | \psi(\xi) \rangle}{\langle \psi(\xi) | \psi(\xi) \rangle} \quad \text{(III-17b)}$$

$$E(\xi) - E_1 = \frac{\xi^2 E_0 + E_1}{\xi^2 + 1} - E_1 = \frac{\xi^2}{\xi^2 + 1} + (E_0 - E_1) < 0 \quad \text{(III-18)}$$

Dès que ξ est non nul, c'est-à-dire dès que l'on s'écarte du premier état excité (dans lequel le système se trouve lorsque $\xi = 0$).

— En résumé, l'extension du principe variationnel de Rayleigh–Ritz aux états excités n'est pas triviale[19].

3.4.2 Formulation générale :

Chapitre III : Résultats et discussions

On considère un sous-espace ε_M de l'espace des états quantiques complet. On note M la dimension (finie) de ce sous-espace et $\{|\varphi_I\rangle\}_{I=1,2,\dots,M}$ une base de ε_M qui n'est pas nécessairement orthonormée.

On construit la matrice de recouvrement (appelée aussi métrique) :

$$S = \begin{bmatrix} \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \dots & \langle \varphi_1 | \varphi_M \rangle \\ \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \dots & \langle \varphi_2 | \varphi_M \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \varphi_M | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_M | \varphi_2 \rangle \dots & \langle \varphi_M | \varphi_M \rangle \end{bmatrix} \quad (\text{III-19})$$

puis la matrice hamiltonienne

$$H = \begin{bmatrix} \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle \dots & \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_M \rangle \\ \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle \dots & \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_M \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \varphi_M | \hat{H} | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_M | \hat{H} | \varphi_2 \rangle \dots & \langle \varphi_M | \hat{H} | \varphi_M \rangle \end{bmatrix} \quad (\text{III-20})$$

Dans ce contexte, l'état quantique d'essai s'écrit [20]

$$|\psi(r)\rangle = \sum_{I=1}^M C_I |\varphi_I\rangle \quad \text{ou} \quad \tilde{C} = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_M \end{bmatrix} \quad (\text{III-21})$$

L'énergie d'essai s'écrit en fonction des matrices hamiltonienne et de recouvrement comme suit :

$$E(\tilde{C}) = \frac{\langle \psi(C) | \hat{H} | \psi(C) \rangle}{\langle \psi(C) | \psi(C) \rangle} = \frac{\sum_{I,J=1}^M C_I C_J H_{IJ}}{\sum_{I,J=1}^M C_I C_J S_{IJ}} \quad (\text{III- 22})$$

calcul approché de l'état fondamental et de quelques états excités :

$$H\tilde{C} = E(\tilde{C}) S\tilde{C} \quad (\text{III-23})$$

Une énergie \tilde{E} est solution si il existe un vecteur colonne non nul \tilde{C} tel que

$$(H - \tilde{E}S)\tilde{C} = 0 \quad (\text{III-24})$$

Conduisant ainsi à la nullité du déterminant dit "séculaire"

$$\det(H - \tilde{E}S) = 0 \quad (\text{III - 25})$$

3.5 Les étapes de calcul

- 1) Choisit une fonction para métrisé par α_0
- 2) En calculant l'énergie

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int \psi^*(r) H \psi(r) d\tau}{\int \psi^*(r) \psi(r) d\tau} \quad (\text{III-26})$$

Ou en discrétise l'intégrale par une somme

$$\int \approx \sum$$

- 3) En calculant $\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0$
- 4) E repetant l'optimisation

3.6 Partie numérique

Nous appliquant la méthode variationnelle pour calculer les états énergétiques de l'atome d'hélium ainsi que leurs fonctions propres correspondants. Il est bien connu que les fonctions

d'onde sont paramétrisés par des paramètres d'ajustage qui se déduit du calcul de la dérivée de l'énergie.

Alors, nous convertions tout nos formules théorique déjà vue au chapitre précédent à des formules numériques accessible aux calculs :

3.7 Partie théorique

Les énergies propres de l'état 1s et 2s sont alors des fonctions propres $\varphi_{1s}(r1, r2), \varphi_{2s}(r1, r2)$

Et partant de la combinaison linéaire de $\varphi_{1s}(r1, r2), \varphi_{2s}(r1, r2)$ qui s'écrit :

$$\psi(r1, r2) = C_1 \varphi_{1s}(r1, r2) + C_2 \varphi_{2s}(r1, r2) \quad \text{(III-27)}$$

Donc les fonctions $\varphi_{1s}(r)$ et $\varphi_{2s}(r)$ sont les fonctions de base :

$$\varphi_{1s}(r1, r2) = \left(\frac{\alpha_1^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\alpha_1(r1 + r2)) \quad \text{(III -28)}$$

$$\varphi_{2s}(r1, r2) = \left(\frac{\alpha_2^3}{\pi}\right) \exp(-\alpha_2(r1 + r2)) \quad \text{(III-29)}$$

Nous avons que la fonction $\psi(r1, r2)$ est solution du système si elle vérifie l'équation aux valeurs propres :

$$H \psi(r1, r2) = E \psi(r1, r2) \quad \text{(III-30)}$$

Avec
$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Chapitre III : Résultats et discussions

Insérant l'expression de $\psi(r1, r2)$

$$\psi(r1, r2) = C_1 \varphi_{1s}(r1, r2) + C_2 \varphi_{2s}(r1, r2) \quad (\text{III-31})$$

Dans l'équation, nous

$$C_1 H \varphi_{1s}(r1, r2) + C_2 H \varphi_{2s}(r1, r2) = E C_1 \varphi_{1s}(r1, r2) + E C_2 \varphi_{2s}(r1, r2) \quad (\text{III-32})$$

Multipliant cette dernière équation par $\varphi_{1s}(r1, r2)$ et intégrant sur tous l'espace nous obtenons alors :

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III-33})$$

Se système admet de solution par :

$$\det \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III-34})$$

Avec

$$S_{11} = \int \varphi_{1s}^*(r1, r2) \varphi_{1s}(r1, r2) d^3r1 d^3r2 = \frac{4a_1^2}{(2a_1)^3} = 1 \quad (\text{III-35})$$

$$S_{22} = 1 \quad (\text{III-36})$$

$$C_1 H_{11} + C_2 H_{12} = E C_2 S_{11} + E C_2 S_{12} \quad (\text{III-37})$$

De même façons multipliant maintenant par $\varphi_{2s}(r)$ et intégrant sur tous l'espace nous aurons équation similaire à la précédent avec un petit changement :

$$C_1 H_{21} + C_2 H_{22} = E C_1 S_{21} + E C_2 S_{22} \quad (\text{III-38})$$

Chapitre III : Résultats et discussions

Alors l'équation se résultat alors à :

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{III-39})$$

$$S_{12} = S_{21} = \frac{64 (\alpha_1 \alpha_2)^3}{(\alpha_1 + \alpha_2)^6} \quad (\text{III-40})$$

$$= \int \varphi_{1s}^*(r_1, r_2) \varphi_{2s}(r_1, r_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$H_{11} = \int \varphi_{1s}^* H \varphi_{1s} d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (\text{III-41})$$

$$= \int \varphi_{1s}^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right] \varphi_{1s}(r_1, r_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

Avec

$$\Delta = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \quad (\text{III-42})$$

$$H_{11} = 2 \frac{\hbar^2 \alpha_1^2}{m} - 4.5 \frac{\alpha_1 e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{III-43})$$

$$H_{22} = 2 \frac{\alpha_2^2 \hbar^2}{m} - 4.5 \frac{\alpha_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{III-44})$$

$$= \int \varphi_{1s}^*(r_1, r_2) H \varphi_{2s}(r_1, r_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$= \int \varphi_{2s}^*(r_1, r_2) H \varphi_{1s}(r_1, r_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$= \frac{-16 \hbar^2}{m} \frac{\alpha_2^2 (\alpha_1 \alpha_2)^{3/2}}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2} + \frac{64 \hbar^2}{m} \frac{\alpha_2 (\alpha_1 \alpha_2)^{3/2}}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2} - \frac{108 * 4 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\alpha_1 \alpha_2)^{3/2}}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2} \quad (\text{III-45})$$

Le déterminant donne :

$$(1 - S_{12}^2)E^2 + (2H_{12} S_{12} - (H_{11} + H_{22}))E + H_{11}H_{22} - (H_{12})^2 = 0 \quad (\text{III-46})$$

Cette équation est analogie à une équation d'un trinôme de la forme

$$A E^2 + B E + C = 0 \quad (\text{III-47})$$

Chapitre III :Résultats et discussions

Ou on résoudre à travers

$$\Delta = B^2 - 4AC \quad \text{(III-48)}$$

La solution de l'équation :

$$E = -77.38 \text{ eV}$$

3.8 L'Organigramme du code de calcul

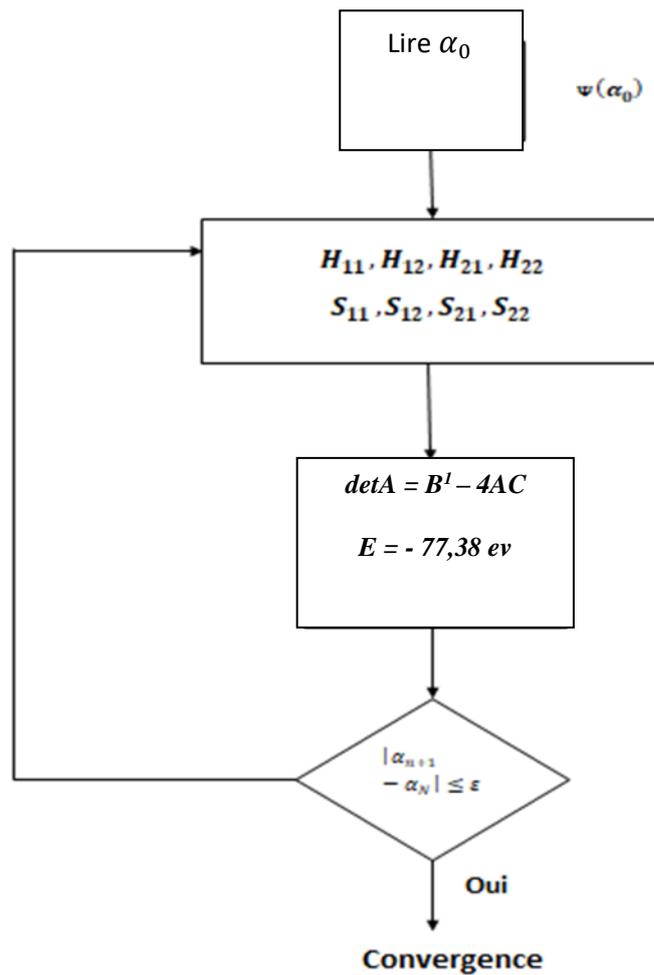


Figure 1. Organigramme du code.

3.4 Résultats et Discussion

Le premier résultat qui apparait c'est la minimisation de l'énergie pour pouvoir appliquer notre méthode variationnelle alors en déterminant les valeurs minimales de l'énergie ceci est

Chapitre III : Résultats et discussions

d'après la figure III-1 qui présente la variation de l'énergie en fonction du paramètre alpha un minimum qui apparait a alentours de alpha =1.52 qui est normalement egale) (2-sigma).

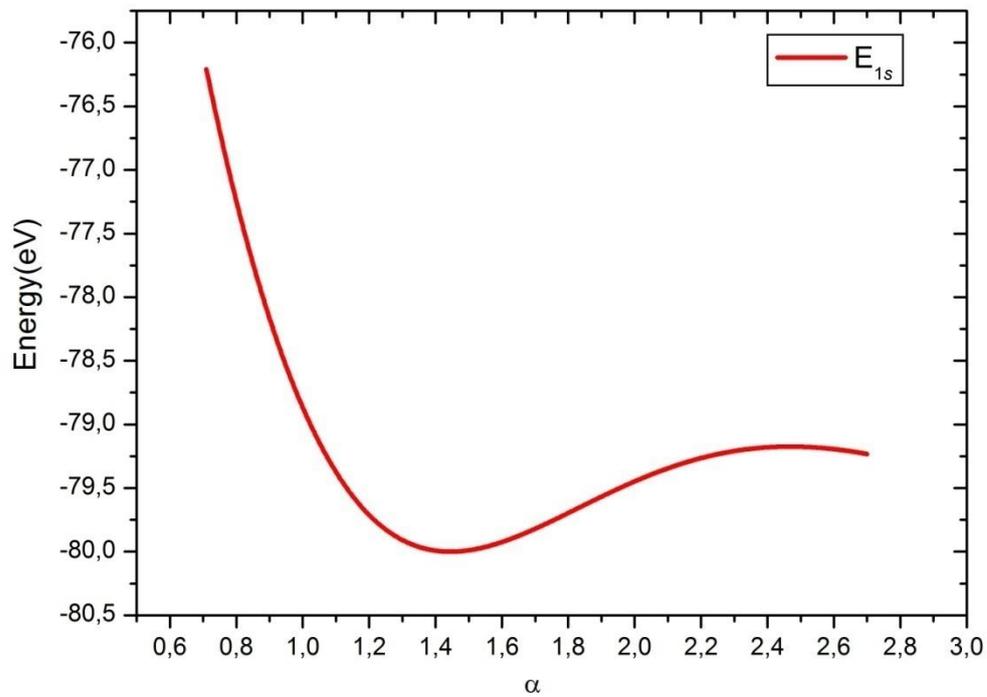


Figure III-1 Présentation de l'évolution de l'énergie en fonction du paramètre alpha

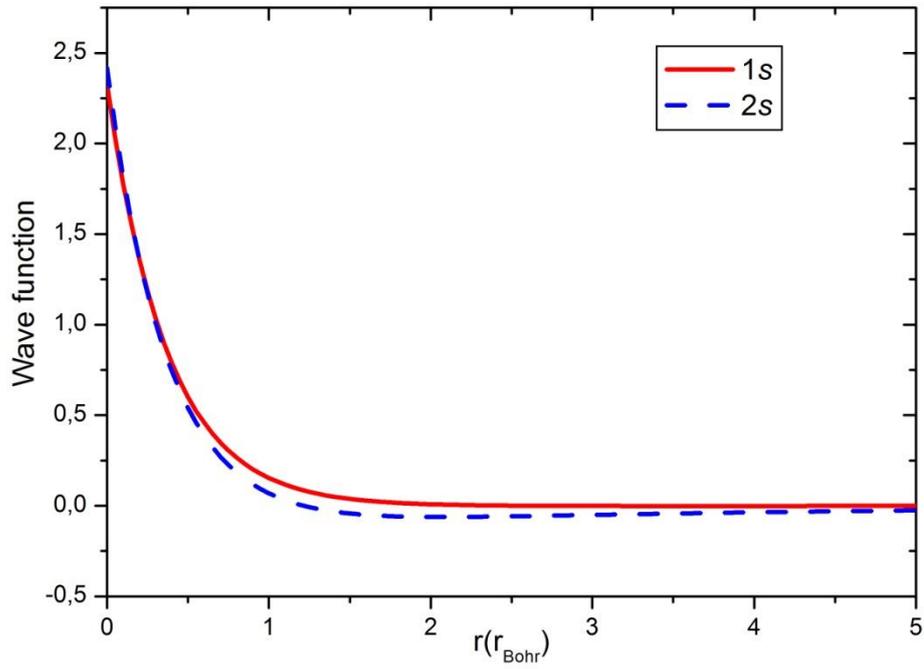


Figure III-2 Présentation de l'évolution des fonctions propre 1s et 2s et leurs probabilités en fonction du rayon exprimé en unité du rayon de Bohr

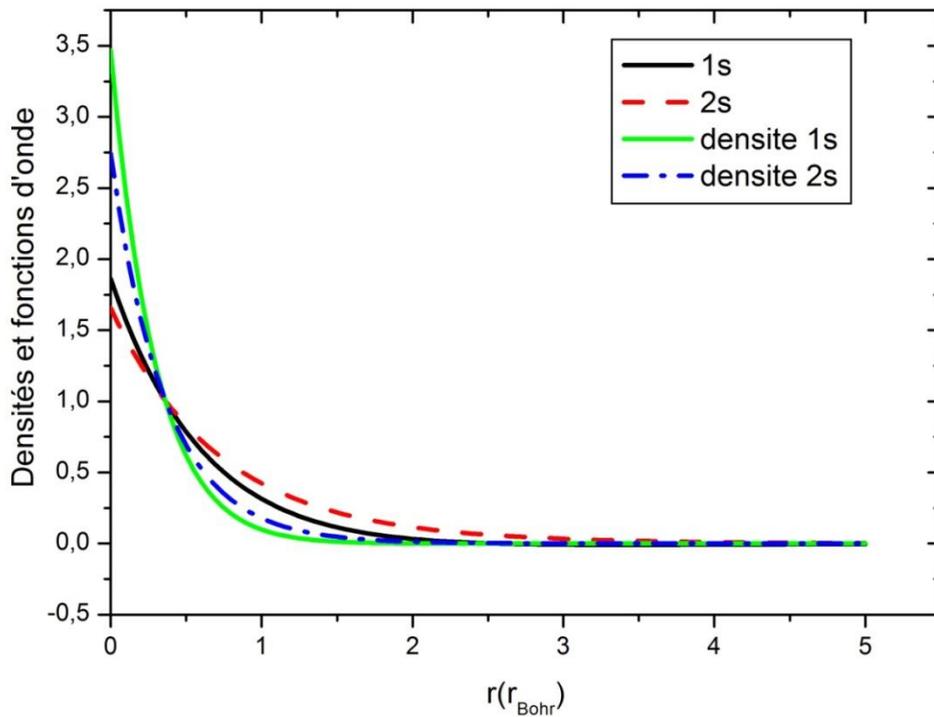


Figure III-3 Présentation de l'évolution des fonctions propre 1s et 2s et leurs probabilités en fonction du rayon exprimé en unité du rayon de Bohr

Après avoir déterminé le paramètre alpha nous l'injectant dans notre code numérique et en calculant les énergies et leurs fonctions propres correspondant.

Ce qui est bien déterminé et observé dans les figures III-2 et III-3 qui donnent les variations des fonctions propres correspondants aux énergies E1 et E2 car nous avons passé par une équation du second ordre qui se résous par l'intermédiaire d'un calcul du discriminant delta et par conséquent nous aboutissons aux énergies E1 et E2.

Puis nous les traçons dans une même figure ce qui est montré au figure III-4.

Chapitre III :Résultats et discussions

Nous remarquons que les deux fonctions se coupent au alentours de $r=0.53A^\circ$ rayon de Bohr déjà déterminé par Niels Bohr.

Puis les deux fonctions diminuent au fur à mesure que le rayon augmente.

Nous résumons la représentation des deux fonctions et leurs probabilités qui définissent le taux de présence des électrons dans les orbitales 1s et 2s correspondant dans la figure III-5.

Nous observons que les densités traces prennent leurs valeurs maximales pour des rayons proche du rayon de Bohr ce qui laisse que nos calculs sont proches des valeurs déterminés par Bohr dans sa théorie semi classique de l'atome hydrogénéoide comme par exemple l'hélium.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ce travail de mémoire intitulé détermination de l'état 1s et 2s de l'atome de l'hélium par la méthode variationnelle a été achevé d'une manière satisfaisante.

Notre avons étudié en premier temps l'évolution de la mécanique quantique en partant des principales expériences qui ont laissé la mécanique classique incapable de donner des meilleures interprétations via à vis les résultats observés tel que les interférences des fentes de Young ainsi que l'effet photoélectrique. Nous avons étudié le cas des systèmes physique qui présente de faible potentiel par rapport à l'opérateur énergie cinétique d'où méthode perturbative. Notre dernière partie qui été le cœur de notre travail ou l'énergie potentielle est Coulombienne a caractère attractif et répulsif respectivement traduit l'effet de l'énergie l'cinétique come dominante du fait quelle traduit l'interaction entre électron-proton et électron-électron.

Dans cette partie la méthode variationnelle était le noyau toute en sa basant sur un ensemble de fonction d'essai paramétrées par une facteur alpha qui doit être ajusté de telle manière a avoir une énergie minimale voir l'organigramme de calcul.

Nos résultats étaient satisfaisant du fait fait qu'on a repris les valeurs trouvé par Bohr en choisissant son modèle semi classique base sur sa loi empirique qui stipule que chaque tour fait par l'électron est un entier d'une constante universelle dite constante de Planck.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Hylleraas E. and Midtdal J., *Phys. Rev.*, 103 (1956) 829.
- [2] Perkeris C. L., *Phys. Rev.*, 112 (1958) 1649.
- [3] Perkeris C. L., *Phys. Rev.*, 115 (1959) 1216.
- [4] Schwartz C., *Phys. Rev.*, 128 (1962) 1146.
- [5] Kinoshita T., *Phys. Rev.*, 115 (1959) 366.
- [6] Rau A. R. P., *Phys. Rev. A*, 4 (1971) 207.
- [7] Leopold J. G. and Percival I. C., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 13 (1980) 1037.
- [8] Korobov V. I., *Phys. Rev. A*, 66 (2002) 024501.
- [9] Korobov V. I., *Phys. Rev. A*, 61 (2000) 064503.
- [10] Sims J. S. and Hagstrom S. A., *Phys. Rev. A*, 80 (2009) 052507.
- [11] Sims J. S. and Hagstrom S. A., *J. Chem. Phys.*, 124 (2006) 7.
- [12] Komasa J. and Rychlewski J., *Mol. Phys.*, 91 (1997) 909.
- [13] Banerjee A., Kamal C. and Chowdhury A., *Phys. Lett. A*, 350 (2006) 121.
- [14] Flores-Riveros A., Aquino N. and Montgomery H. E., *Phys. Lett. A*, 374 (2010) 1246.
- [15] Theodorakis S. and Kindyni N., *Am. J. Phys.*, 78 (2010) 244.
- [16] Lobanova E. M., Sheinerman S. A. and Gerchikov L. J., *J. Exp. Theor. Phys.*, 105 (2007) 486.
- [17] Biaye M., Knoté A., Faye N. A. B. and Waqué A., *Eur. Phys. J. D*, 13 (2001) 21.
- [18] Herschbach D., Avery J. and Goscinski O., *Dimensional Scaling in Chemical Physics* (Kluwer, Dordrecht) 1993.
- [19] Avery J., *Hyperspherical Harmonics and Generalized Sturmians* (Kluwer, Dordrecht) 2000.
- [20] Avery J. and Herschbach D., *Int. J. Quantum Chem.*, 41 (1992) 67

ملخص:

نقدم حساباتنا للحالتين $s1$ و $s2$ من ذرة الهليوم والطاقات المقابلة لها أثناء تطبيق طريقة التباين. يقدم تقنية واحدة من بين تقنيات حل معادلة شردينجر. يعتمد على تعديل المعامل التي تم حقنها في وظيفة اختيار أفضل دالة لتكون قادرة على تقليل الطاقة الإجمالية للنظام.

الكلمات المفتاحية: طريقة التباين ، طاقات الحالة الأرضية ، وظائف الموجة.

Résumé :

Nous présentons nos calculs des deux états $1s$ et $2s$ de l'atome d'hélium et leurs énergies correspondant toute en appliquant la méthode variationnelle. Elle présente une technique parmi les techniques de résolution de l'équation de Schrödinger. Elle repose sur l'ajustage d'un paramètre injecté dans une meilleure fonction d'essai pour pouvoir minimiser l'énergie totale du système.

Mots clés: méthode variationnelle, L'énergie totale, Fonctions d'onde.

Abstract :

We present our calculations of the two states $1s$ and $2s$ of the helium atom and their corresponding energies while applying the variational method. It presents one technique among the techniques for solving the Schrödinger equation. It is based on the adjustment of a parameter injected into a better wave function to be able to minimize the total energy of the system.

Keywords: Variational method, Total energy, Wave functions.