

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE
DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : Physique computationnelle

Par

Darrab Asmaa

*Détermination des états 1s et 2s de l'atome d'hydrogène par la méthode
variationnelle*

Soutenue le 23 /09 /2020 devant le jury composé de :

- | | | |
|-------------------------|--------------|---------------------|
| - Mr Boudali Abdelkader | Président | Université de Saida |
| - M. Kouidri Smail | Rapporteur | Université de Saida |
| - Mr Doumi Bendouma | Examineur | Université de Saida |
| -Mme Benhalima Nadia | Examinatrice | Université de Saida |

Année Universitaire 2019 – 2020

Remerciements

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la sante, la patience jusqu' à l'achèvement de ce mémoire

Je tiens, avant tout, à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Kouidri Smail , mon promoteur. Je le remercie pour sa gentillesse et sa disponibilité, j'ai eu le grand plaisir de travailler sous sa direction.

Mes remerciements à tous les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail et d'y apporter leurs cautions.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail pour leurs conseils, leurs encouragements et leurs soutiens.

Finalement, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma famille qui j'ai toujours soutenues et à tout ce qui participe de réaliser ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation.

Je voudrais également remercier tous les travailleurs de la bibliothèque et tous les travailleurs de l'université.

DEDICACES

Je remercie le Dieu pour m'avoir donné la force d'accomplir ce travail pour aller plus loin In Chäa Allah.

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 des matières

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

Chapitre I :

Equation de Schrödinger et nouvelle mécanique

1.1 Introduction.....	3
1.2 Construction de l'équation de Schrödinger.....	3
1.3 Les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire.....	6
1.3.1 la méthode de perturbation.....	6
A- Principe de la méthode	6
1.3.2 La correction au vecteur propre.....	7
1.3.3 La correction d'énergie.....	8
1.3.4 La correction au vecteur propre	9
1.4 historique variationnelle	10
1.4.1 historique variationnel	10
1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	11
1.5.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	11
1.5.2 Approximation orbitale et déterminant de Slater.....	13
1.5.3 Equations de Hartree-Fock	14
1.5.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	16
1.5.4.1 L'idée de Kohn et Sham.....	16
1.5.4.2 Equations de Kohn et Sham.....	18
1.5.4.3 Equations de Kohn et Sham	19

Chapitre II :

La méthode variationnel

2.1 Introduction.....	21
2.2 Méthode Variationnelle.....	21
2.2 .1 principe de la méthode.....	21
2.3 Méthode Variationnelle Non linéaire : L'état fondamental.....	22
2.3.1 L'État fondamental	22
2.4 principe variationnel pour état excités	24
2.5 méthode variationnelle linéaire	26

Chapitre III :

Résultats et discussions

3.1 Introduction.....	32
3.2 La Méthode Variationnelle.....	32
3.3 Condition de stationnarité pour l'état fondamental et les états excités	35
3.4 Condition de stationnarité pour l'état fondamental et les états excités.....	35
3.4.1 Principe variationnel pour les états excités ?.....	36
3.4.2 Formulation générale	36
3.5 Les étapes de calcul.....	38
3.6 Partie numérique.....	38
3.7 Partie théorique.....	38
3.8 L'Organigramme du code de calcule.....	42
3.9 Résultats et Discussions.....	43
Conclusion générale	48
Références	49

Liste des figures

- Figure III-1** Présentation de l'évolution de l'énergie en fonction du paramètre alpha...43
- Figure III-2** Présentation de l'évolution de la fonction propre 2s en fonction du rayon exprimé en unité du rayon de Bohr44
- Figure III-3** Présentation de l'évolution de l'énergie en fonction du paramètre alpha.....45
- Figure III-4** Présentation de l'évolution de la fonction propre 2s en fonction du rayon exprimé en unité du rayon de Bohr.....46
- Figure III-5** Présentation de l'évolution des fonctions propre 1s et 2s et leurs probabilités en fonction du rayon exprimé en unité du rayon de Bohr.....47

Introduction générale :

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 la plus léger via une méthode variationnelle .

Cette équation qui représente la clé de la mécanique quantique joue le même rôle que l'équation de Newton, de Lagrange ou de Hamilton en mécanique classique ou les équations de Maxwell en électromagnétisme. Elle décrit l'évolution temporelle de l'état d'un objet quantique en cherchant ce qu'on appelle la fonction d'onde ainsi le spectre d'énergie des différents états possibles [1].

Elle se résolve analytiquement seulement pour quelques systèmes simples, alors que la plupart des autres cas elle reste sans solutions sauf si on faisant appel, à quelques approximations où numériques car le problème réside dans l'absence d'une expression analytique de la fonction potentielle.

Bien que notre méthode variaationnelle 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 a une meilleure énergie minimale décrivant bien sur l'état ou 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.

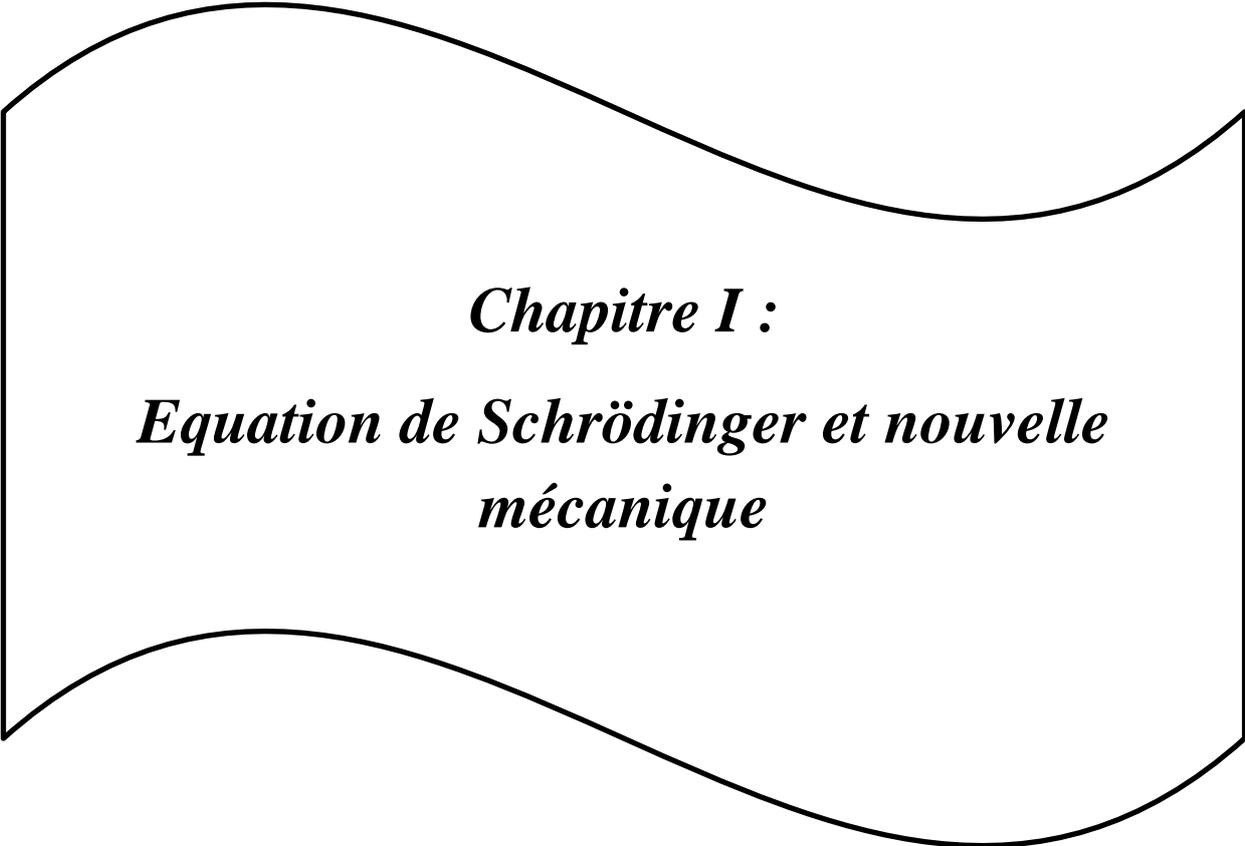
Dans cette équation, l'espace et le temps n'interviennent pas de la même manière : le terme du temps est linéaire alors que celui de l'espace est quadratique.

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. Ce qui laissa Schrödinger de recommencer ses recherches à partir des formules classiques Newtoniennes, jusqu'à ce que ces calculs correspondent aux résultats expérimentaux dédiée par plusieurs auteurs.

Dans ce travail nous allons utiliser la méthode variationnelle pour résoudre le problème de l'atome d'hydrogène 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 utilisant une relation empirique donnant l'action comme un nombre entier fois une constante fondamentale donnée par Planck.

Notre travail se divise en trois chapitres dans le premier on expose l'apport de la mécanique quantique pour réexpliquer certains phénomènes physiques qui ont été mal interprétés par la mécanique classique d'où l'équation de Schrödinger et la nouvelle mécanique. Le deuxième chapitre consiste à nous donner une information sur la méthode variationnelle qui représente aussi une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger.

Le dernier chapitre nous donne nos résultats et nos interprétations tout en convertissant toutes nos équations théoriques vues au chapitre II en des équations numériques accessibles aux calculs.



Chapitre I :
Equation de Schrödinger et nouvelle
mécanique

1.1 Introduction :

Puisque la physique classique est totalement inadéquate pour les phénomènes observés à l'échelle atomique, il est nécessaire d'élaborer un nouveau cadre conceptuel de la physique. Cette nouvelle théorie de l'univers physique est conventionnellement appelée « mécanique quantique ». Dans ses grandes lignes elle a été conçue entre 1925 et 1930 et Elle est l'œuvre. Principalement de N.Bohr ,W .Heisenberg, E. Schrödinger et P . A .M. Dirac[02].

En mécanique quantique les phénomènes physiques sont décrits par la fonction d'onde, qui contient toutes les informations sur l'état du système et son comportement suit l'équation de Schrödinger.

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la mécanique quantique non relativiste. Elle joue en mécanique quantique le même rôle fondateur que l'équation de Newton en mécanique classique ou les équations de Maxwell en électromagnétisme. Elle décrit l'évolution temporelle de l'état d'un objet quantique représenté par une fonction d'onde.

L'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1926, décrit l'évolution temporelle et spatiale de la fonction d'onde d'une particule. Elle constitue l'un des fondements de la théorie quantique.

La mécanique quantique est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger, qui est une équation différentielle de second degré par rapport à la position et de premier degré par rapport au temps. On s'intéresse ici au cas stationnaire (indépendant de temps).

1.2. Construction de l'équation de Schrödinger :

Le physicien autrichien Erwin Schrödinger utilisa les résultats de De Broglie pour établir une équation régissant l'évolution spatiale et temporelle de la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ d'un système physique. Pour obtenir l'équation de Schrödinger, en prenant la formule de l'onde plane de Broglie [02] :

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (\text{I.1})$$

Dans la suite, il sera plus intéressant de considérer la pulsation ω et le nombre d'onde k , qui d'après les postulats de la mécanique quantique sont liés à la particule classique par :

$$E = \hbar \omega \quad (\text{I.2})$$

$$P = \hbar k \quad (\text{I.3})$$

Alors ;

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)} \quad (\text{I.4})$$

On remarque alors qu'en dérivant l'onde par rapport au temps, il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{i}{\hbar} E A e^{i(\vec{p}\vec{r}, Et)} = -\frac{i}{\hbar} \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.5})$$

$$E \Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.6})$$

Alors :

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (\text{I.7})$$

\hat{E} : l'opérateur d'énergie.

De même le gradient de cette fonction d'onde donne :

$$\vec{\nabla} \Psi(\vec{r}, t) = \frac{i}{\hbar} \vec{P} \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.8})$$

D'où

$$\hat{p} = \vec{\nabla} \hbar \quad (\text{I.9})$$

\hat{P} : l'opérateur d'impulsion.

Avec :

$$\vec{\nabla} = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (\text{I.10})$$

Pour une particule libre, d'après la mécanique classique, l'énergie mécanique est donné par :

$$E = E_C = T = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{I.11})$$

Cette quantité apparait dans la formulation hamiltonienne pour une particule libre $U(r) = 0$ de la mécanique classique. En appliquant le principe de correspondance entre les valeurs classiques et quantiques, pour l'énergie [05], de l'équation (I.11) et (I.6) on obtient

$$\frac{p^2}{2m} \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.12})$$

$$\frac{p^2}{2m} \Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\nabla}) \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.13})$$

Donc l'équation de Schrödinger devient :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.14})$$

où : $\vec{\nabla}^2 = \Delta$: est le Laplacien.

L'opérateur hamiltonien du système pour une particule libre s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (\text{I.15})$$

En utilisant cet opérateur, on peut simplifier l'écriture de l'équation de Schrödinger

, on obtient :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.16})$$

Lorsque la particule est plongée dans un potentiel scalaire (par exemple le potentiel d'un oscillateur harmonique) d'après la mécanique classique, l'énergie totale du système s'écrit comme suit :

$$E=T + U(r) = \frac{p^2}{2m} + U(r) \quad (\text{I.17})$$

avec cette nouvelle valeur d'énergie et à partir de l'énergie (I-7) et l'opérateur d'impulsion \hat{P} , l'équation de Schrödinger devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) \right] \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.18})$$

L'énergie totale ce n'est que l'opérateur Hamiltonien du système :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) \quad (\text{I.19})$$

En utilisant cet opérateur, on peut simplifier l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.20})$$

1.3 Les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire :

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 [03] :

$$H = H_0 + W \quad (\text{I.21})$$

où H_0 est un opérateur indépendant du temps et dont on connaît les valeurs propres et les états propres et V 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 » et V est appelé « perturbation ». Si V ne dépend pas du temps, la perturbation est dite stationnaire.

Pour assurer que V 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 :

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V \quad (\text{I.22})$$

V est de l'ordre de H_0 .

Pour $\lambda=0$ coïncide avec l'hamiltonien non perturbé H_0 .

Les valeurs propres et les vecteurs propres $E(\lambda)$ et $|\Psi(\lambda)\rangle$ de $H(\lambda)$ dépendent en général de λ .

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

1.3.2 Valeurs propres de :

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

$$H(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle \quad (\text{I.23})$$

$$(H_0 + \lambda V) |\Psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle \quad (\text{I.24})$$

on sait que $\lambda \ll 1$, on admet que $E(\lambda)$, et $|\Psi(\lambda)\rangle$ peuvent être développés en puissance de λ sous la forme [06]:

$$E(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda \varepsilon_1 + \lambda^2 \varepsilon_2 + \dots \lambda^p \varepsilon_p + \dots = \sum_p^\infty \lambda^p \varepsilon_p \quad (\text{I.25})$$

Et

$$|\Psi(\lambda)\rangle = |\Psi^0\rangle + \lambda|\Psi^1\rangle + \lambda^2|\Psi^2\rangle + \dots = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p |\Psi^p\rangle \quad (\text{I.26})$$

Nous reportons ces développements dans l'équation (1-23), on obtient :

$$(H_0 + \lambda V) \left(\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p |\Psi^p\rangle \right) = \left(\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \varepsilon_p \right) \left(\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p |\Psi^p\rangle \right) \quad (\text{I.27})$$

L'égalité des coefficients de puissances successive de λ dans les deux membres donne un ensemble des équations appelées équation de perturbation: Pour les termes d'ordre 0: (λ^0)

$$(H_0 - \varepsilon_0) |\Psi^0\rangle = 0 \quad (\text{I.28})$$

Pour les termes d'ordre 1: (λ^1)

$$(H_0 - \varepsilon_0) |\Psi^1\rangle + (V - \varepsilon_1) |\Psi^0\rangle = 0 \quad (\text{I.29})$$

Pour les termes d'ordre 2: (λ^2)

$$(H_0 - \varepsilon_0) |\Psi^2\rangle + (V - \varepsilon_1) |\Psi^1\rangle - \varepsilon_2 |\Psi^0\rangle = 0 \quad (\text{I.30})$$

$$(H_0 - \varepsilon_0) |\Psi^p\rangle + (V - \varepsilon_1) |\Psi^{p-2}\rangle - \varepsilon_2 |\Psi^{p-2}\rangle \dots \dots \varepsilon_p |\Psi^0\rangle = 0 \quad (\text{I.31})$$

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.

1.3.3 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 (1-26) sur l'état $|\Psi^0\rangle$ qui donne en tenant compte.

$$\langle \Psi^0 | \Psi^0 \rangle = 1 \quad (\text{I.32})$$

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

$$\varepsilon_1 = \langle \Psi^0 | V | \Psi^0 \rangle = \langle \phi_n | V | \phi_n \rangle \quad (\text{I.33})$$

Avec :

$$H_0|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (I.34)$$

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

$$\varepsilon_2 = \sum_{m \neq n} \sum_{\alpha} \frac{\langle \phi_n | V | \phi_m^{\alpha} \rangle}{E_n - E_m} \quad (I.35)$$

1.3.4 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:

$$|\Psi^1\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{\alpha} \frac{\langle \phi_n | V | \phi_m^{\alpha} \rangle}{E_n - E_m} |\phi_m\rangle \quad (I.36)$$

La correction au 2^{ème} ordre est:

$$|\Psi^2\rangle = \sum_{m \neq p} \sum_{n \neq p} \left(C_n \frac{\langle \phi_m | W | \phi_m \rangle}{E_p - E_m} \right) |\phi_m\rangle - \frac{1}{2} \sum_N |C_n|^2 |\phi_p\rangle \quad (I.37)$$

Avec :

$$C_n = \frac{\langle \phi_n | V | \phi_p \rangle}{E_p - E_m} \quad (I.38)$$

Les valeurs propres et les vecteurs propres de l'Hamiltonien perturbé s'obtiennent en utilisant les développements (1.24) et (1-25). On obtient donc :

$$|\Psi\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{\alpha} \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m^{\alpha} | V | \phi_n \rangle}{E_n - E_m} |\phi_m^{\alpha}\rangle + \dots \dots \quad (I.39)$$

Et

$$E = E_n + \langle \phi_n | V | \phi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{\alpha} \frac{\langle \phi_n | V | \phi_m^{\alpha} \rangle}{E_n - E_m} | \phi_m \rangle + \dots \dots \quad (\text{I.40})$$

1.4 Historique variationnel :

On sait que la méthode des perturbations stationnaire nécessite la connaissance des valeurs propres et des vecteurs propres associés au Hamiltonien non perturbé H_0 , mais quand on ne peut pas décomposer le hamiltonien total H du système en une partie principale H_0 et une perturbation W , ce qui rend la résolution de l'équation aux valeurs propres de H très difficile.

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, 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 solution exacte. Elle est basée sur des étapes mathématique que nous allons résumés comme suit [04].

1.4.1 principe de la méthode

Au début, en considérant un système physique de Hamiltonien H indépendant du temps et supposons que nous connaissons ses vecteurs propres $|\phi_n\rangle$ et les valeurs propres E_n associé à H où ses valeurs sont discrètes et non dégénérées (pour la simplification).

$$H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (\text{I.41})$$

tout vecteur $|\Psi\rangle$ de l'espace des états peut être toujours développé sur la base des vecteurs propres de H :

$$|\Psi\rangle = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n | \Psi \rangle \quad (\text{I.42})$$

et : $E_0 \leq E$

la valeur moyenne de l'énergie du système dans l'état $|\Psi\rangle$ est donnée par :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{I.43})$$

Si on remplace par son expression nous obtenons :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_n |\langle \varphi_n | \Psi \rangle|^2 \geq E_0 \sum_n |\langle \varphi_n | \Psi \rangle|^2 = E_0 \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (\text{I.44})$$

la moyenne d'une série de nombre est plus grande que le plus petit des nombres de cette série E_0 où est la valeur propre la plus petite de H , donc :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{I.45})$$

qui désigne que quel que soit le choix de l'état $|\Psi\rangle$, la valeur moyenne de l'énergie est toujours supérieure ou égale à l'énergie de l'état fondamentale [04].

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Maintenant on admet que l'énergie potentielle est dominante. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory), vient compléter les d'autres méthodes comme celle de Hartree Fock qu'on va la parler par la suite.

Elle a été à l'origine essentiellement d'un développement conceptuel dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas et Fermi [06]

- Elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.

- Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents et ionique.

- L'aspect mono électronique permet de donner une interprétation rigoureuse de la fonction d'onde. En résumé on devrait passer à la fameuse approximation de Born Oppenheimer ou on devrait faire une séparation de l'étude de l'atome point de vue électron +noyau.[08]

1.5 .1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'une des premières approximations que l'on peut effectuer a fin de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système moléculaire complexe est l'approximation de

Born-Oppenheimer. Elle est fondée sur le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus importante que celle des électrons. L'énergie cinétique des noyaux peut alors être négligée, ce qui revient à considérer que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixes dans l'espace[05].

Dans ce cas, un nouvel opérateur H' , hamiltonien du système, peut être défini :

$$H' = H + V_{NN} \quad (\text{I.46})$$

Avec

- H' L'opérateur hamiltonien électronique pour lequel on veut déterminer la fonction d'onde propre Ψ
- V_{NN} La répulsion entre noyaux, considérée comme constante.
 V_{NN} s'exprime par :

$$V_{NN} = \sum_K \sum_{L>K} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (\text{I.47})$$

Où R_{KL} est la distance séparant les deux noyaux K et L de charges respectives Z_K et Z_L .

L'opérateur hamiltonien électronique du système se définit par :

$$H = T_e + V_{eN} + V_{ee} \quad (\text{I.48})$$

Où

- T_e représente l'opérateur énergie cinétique électronique, défini dans les unités atomiques par :

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i \quad (\text{I.49})$$

- V_{eN} Décrit l'attraction des électrons i par les noyaux K :

$$V_{eN} = - \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (\text{I.50})$$

- et V_{ee} exprime l'interaction entre les électrons:

$$V_{ee} = \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I.51})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système poly atomique et multiélectronique se réduit grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer à la résolution d'une équation simplifiée

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I.52})$$

Où H est l'hamiltonien électronique du système considéré. L'énergie du système ne dépend alors que de la position des noyaux dans l'espace :

$$E_{total} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle + V_{NN} = E + V_{NN} \quad (\text{I.53})$$

1.5.2 Approximation orbitale et déterminant de Slater :

L'approximation orbitale consiste à exprimer la fonction d'onde Ψ , solution de l'équation de Schrödinger limitée à l'hamiltonien électronique H décrit plus haut, par un produit de fonctions dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron :

$$\Psi(1,2 \dots \dots n) = \Psi_1(1)\Psi_2(2) \dots \dots \Psi_n(n) \quad (\text{I.54})$$

Les fonctions mono électroniques Ψ_i sont appelées orbitales.

Malheureusement, cette fonction d'onde Ψ ne satisfait pas au principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde décrivant un système multiélectronique doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques[05].

Il faudrait :

$$\Psi(2,1,3 \dots \dots n) = -\Psi(1,2,3 \dots \dots n) \quad (\text{I.55})$$

Dans l'approximation orbitale, la fonction d'onde qui satisfait ce principe se met sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} x_1(1) & x_2(1) & \dots & x_n(1) \\ x_1(2) & x_2(2) & \dots & x_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_1(i) & x_2(i) & \dots & x_n(i) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_1(n) & x_2(n) & \dots & x_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.56})$$

où x_i est une spin orbitale, produit d'une orbitale d'espace Ψ_i par sa fonction de spin associée $\eta_i(x_i = \Psi_i \cdot \eta_i)$ avec $i = \alpha$ ou β .

Généralement, les orbitales sont développées en une combinaison linéaire finie d'orbitales atomiques. Cette approche est appelée :

$$\Psi_i = \sum_j C_{ij} \varphi_j \quad (\text{I.57})$$

- Ψ_i Sont les orbitales moléculaires
- φ_j Sont les orbitales atomiques. Ce sont des fonctions indépendantes de la molécule
- C_{ij} Sont les inconnues : les coefficients réels

De manière générale, on dit que les orbitales moléculaires sont des fonctions développées sur la base des orbitales atomiques[05].

1.5.3 équation de hartree –fock :

L'étude des états liés du système consiste à rechercher les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger[02]

La méthode de Hartree-Fock consiste à minimiser l'énergie du système pour une fonction d'essai Ψ

On recherche la fonction d'onde multiélectronique à n électrons écrite sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n spin orbitales :

$$\Psi = |x_1 \dots x_N|. \quad (\text{I.58})$$

L'énergie, à l'état fondamental, d'un système moléculaire peut alors s'écrire :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{I.59})$$

$$E = \langle |x_1 \dots x_N| | H | |x_1 \dots x_N| \rangle \quad (\text{I.60})$$

$$E = \left\langle |x_1 \dots x_N| \left| -\frac{1}{3} \sum_i \Delta_i - \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right| |x_1 \dots x_N| \right\rangle \quad (\text{I.61})$$

En définissant pour chaque électron d'un système un hamiltonien de cœur $H^{(c)}(i)$ par:

$$H^C = \sum_i H^C(i) = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} \right] \quad (\text{I.62})$$

On obtient

$$E = \left\langle |x_1 \dots x_N| \left| \sum_i H^C(i) + \sum_i \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} \right| |x_1 \dots x_N| \right\rangle \quad (\text{I.63})$$

$$E = \sum_k \langle x_k(1) | H^C(1) | x_k(1) \rangle + \sum_k \sum_{i>k} \left[\left\langle x_k(1) x_i(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_k(1) x_i(2) \right\rangle - \left\langle x_k(1) x_i(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_k(2) x_i(1) \right\rangle \right] \quad (\text{I.64})$$

En appliquant le principe variationnel, la meilleure fonction d'onde Ψ décrivant le système doit être celle qui correspond à un minimum E_0 de l'énergie. L'écriture de cette condition d'extremum de l'énergie par rapport à chaque spin orbitale conduit à un ensemble d'équations appelées équations de Hartree-Fock :

$$\forall_i \quad \frac{\partial E}{\partial x_i} = 0 \quad \forall_i \quad F(1)x_i(1) = e_i x_i(1)$$

Inversement, ces équations de Hartree-Fock définissent un ensemble de fonctions parmi lesquelles se trouvent des spins orbitaux permettant de construire un déterminant de Slater qui approche le mieux la fonction d'onde multiélectronique du système étudié[11].

Ces équations définissent un opérateur F mono électronique, appelé hamiltonien de Hartree-Fock, qui vérifié la relation :

$$F(1) = H^c(1) + \sum_i [J_i(1) - K_i(1)] \quad (\text{I.65})$$

➤ $H^c(1)$ est l'hamiltonien de cœur relatif à un électron ;

➤ $J_i(1)$ est un opérateur Coulombien défini par :

$$J_i(1) = \int_{(2)} x_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} x_i(2) d\tau_2 \quad (\text{I.66})$$

➤ et $k_i(1)$ est un opérateur d'échange défini par son action sur une fonction $x_j(1)$:

$$K_i(1)x_i(1) = x_i(1) \int_{(2)} x_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} x_i(2) d\tau_2 \quad (\text{I.67})$$

$$E = \sum_K e_K - \sum \sum_{I>K} [\langle x_K | J_I | x_K \rangle - \langle x_K | k_I | x_K \rangle] \quad (\text{I.68})$$

1.5.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

1.5.4.1 Hohenberg et Kohn [07]

Ont montré que la vraie densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont fonctionnelles de la densité de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.69})$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin haut et bas.

$$E = E(\rho\uparrow, \rho\downarrow) \quad (\text{I.70})$$

L'avantage essentiel de cette théorie est l'énorme simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger, car le problème à 3N variables est ramené à un problème d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions.

Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité et toutes les propriétés de l'état fondamental par une simple recherche du minimum de l'énergie, où l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de ρ . Elle s'écrit sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (I.71)$$

Où $F(\rho)$ est une fonction universelle qui ne dépend pas du système et V_{ext} est le potentiel créé par les noyaux. Malheureusement on ne connaît pas l'expression de la fonctionnelle $F(\rho)$.

Il faut donc trouver une approximation de $F(\rho)$ qui explicite l'expression à minimiser. Nous pouvons décomposer $F(\rho)$ sous la forme :

$$F(\rho) = T(\rho) + W(\rho) \quad (I.72)$$

Où T est l'énergie cinétique et W le terme d'interaction électronique.

$W(\rho)$ peut lui-même s'écrire comme un terme de Hartree représentant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge ρ , plus des termes quantiques E_{XC} .

$$W(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) \quad (I.73)$$

Et l'énergie totale devient :

$$E(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + E_{XC}(\rho) \quad (I.74)$$

Le terme d'énergie $E_{XC}(\rho)$ (énergie d'échange et de corrélation) contient tous les effets multiélectroniques.

1.5.4.2 L'idée de Kohn et Sham

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eusses l'idée, en 1965 , de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales Ψ_i des électrons.

Et dont la densité électronique est la même que cela du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales Ψ_i :

$$\rho[r] = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{I.75})$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales Ψ_i :

$$T_S(r) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \Delta \Psi_i(r) dr \quad (\text{I.76})$$

(L'indice s fait référence à une seule particule)

A partir de la densité (EqI.74), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I.77})$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par :

$$E_H[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (\text{I.78})$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (EqI.77) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(r)V^{ext}(r) dr \quad (I.79)$$

Où la densité électronique est définie par l'expression (Eq1.28)

1.5.4.3 Equations de Kohn et Sham :

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (EqI.78), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à $\rho(r)$, mais par rapport aux orbitales.

Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormées (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'aurai pas la même forme). Il faut donc contraindre[02] :

$$\int \Psi_i^*(r) \Delta \Psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (I.80)$$

On définit alors la fonctionnelle :

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \Psi_i^*(r)\Psi_j(r) dr \quad (I.81)$$

Où les coefficients ε_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de $E(\rho)$ avec les contraintes (Eq I.79) est ensuite donné par la solution :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{eff}\right)\Psi_i = \sum_i \varepsilon_{ij}\Psi_j \quad (I.82)$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (I.83)$$

Comme le potentiel $V^{eff}(r)$, appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont toutes deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (Eq1.35) est hermitique.

Donc la matrice ε_{ij} est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{eff}\right)\Psi_i = \varepsilon_{ij}\Psi_i \quad (\text{I.84})$$

Dans les codes de calcul de structures électronique reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq1.37).

Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques[03]. Après résolution des équation (EqI.83), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par :

$$E_{GS} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)} dr \quad (\text{I.85})$$

Le potentiel exprimé dans l'équation (Eq1.36) qui apparait sous la forme :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.86})$$

$V_{XC}(r)$: est le potentiel d'échange et de corrélation



Chapitre II :
La méthode variationnelle

2.1 Introduction

On sait que la méthode des perturbations stationnaire nécessite la connaissance des valeurs propres et des vecteurs propres associés au Hamiltonien non perturbé H_0 , mais quand on ne peut pas décomposer le hamiltonien total H du système en une partie principale H_0 et une perturbation W , ce qui rend la résolution de l'équation aux valeurs propres de H très difficile.

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, qui est un outil d'approximation simple mais très utile dans de nombreux problèmes de physique quantique où il est très difficile de connaître la solution exacte. Elle est basée sur des étapes mathématiques que nous allons résumer comme suit [05].

2.2 MÉTHODE VARIATIONNELLE

2.2.1 principe de la méthode :

Au début, en considérant un système physique de Hamiltonien H indépendant du temps et supposons que nous connaissons ses vecteurs propres $|\varphi_n\rangle$ et les valeurs propres E_n associées à H où ses valeurs sont discrètes et non dégénérées (pour la simplification) [06].

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (\text{II.1})$$

tout vecteur $|\psi\rangle$ de l'espace des états peut être toujours développé sur la base des vecteurs propres de H :

$$|\psi\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle \quad (\text{II.2})$$

et : $E_0 \leq E$

la valeur moyenne de l'énergie du système dans l'état $|\psi\rangle$ est donnée par :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II.3})$$

Si on remplace par son expression nous obtenons :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \psi \rangle^2 \leq E_0 \sum_n |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2 = E_0 \langle \varphi_n | \psi \rangle \quad (\text{II.4})$$

la moyenne d'une série de nombre est plus grande que le plus petit des nombres de cette série E_0 où est la valeur propre la plus petite de H , donc :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

qui désigne que quel que soit le choix de l'état $|\psi\rangle$, la valeur moyenne de l'énergie est toujours supérieure ou égale à l'énergie de l'état fondamentale[07].

2.3 Méthode variationnelle non linéaire :

2.3.1 L'État fondamental :

Théorème: Soit E_0 l'énergie exacte de l'état fondamental (non dégénéré) d'un système quantique avec hamiltonien , \hat{H} . Alors si φ est une fonction arbitraire "acceptable"

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} = \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \geq E_0 \quad (\text{II.5})$$

Ceci veut dire que si on peut "deviner"(choisir) une fonction (acceptable) on est assuré que l'approximation à l'énergie donnée par l'intégrale ci-dessus sera une borne supérieure à la vraie énergie de l'état de plus basse énergie du système. Le signe d'égalité dans cette équation est valable si, et seulement si, la fonction qu'on a essayée (choisit) (la fonction d'essai, "trial function") est identique à la fonction d'onde du système (la solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps)[08].

$$\frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (\text{II.6})$$

La preuve :

Pour simplifier l'écriture nous allons supposer que la fonction d'essai est normalisée. Sinon on peut toujours la normaliser en prenant

$$\varphi' = \frac{1}{\sqrt{\langle \varphi | \varphi \rangle}} \varphi \quad (\text{II.7})$$

Nous allons donc prouver :

$$\int \varphi^* \widehat{H} \varphi d\tau \geq E_0 \quad (\text{II.8})$$

$$\langle \varphi | \widehat{H} | \varphi \rangle \geq E_0 \quad (\text{II.9})$$

Définir l'intégrale

$$\begin{aligned} I &= \langle \varphi | \widehat{H} - E_0 | \varphi \rangle \\ &= \langle \varphi | \widehat{H} | \varphi \rangle - E_0 \langle \varphi | \varphi \rangle \\ &= \langle \varphi | \widehat{H} | \varphi \rangle - E_0 \end{aligned}$$

Évidemment, si

$$I \geq 0 \quad \langle \varphi | \widehat{H} | \varphi \rangle \geq E_0 \quad (\text{II.10})$$

Soit ψ_i et E_i les fonctions propres et les valeurs propres (inconnues) de \widehat{H} .

$$\widehat{H} \psi_i = E_i \quad (\text{II.11})$$

Les fonctions propres de \widehat{H} forment un ensemble complet et, donc, on peut développer la fonction d'essai φ en série des ψ_i . (Puisque φ est, par hypothèse, une fonction acceptable) [09].

$$\varphi = \sum_K a_k \psi_k \quad (\text{II.12})$$

$$\implies I = \langle \varphi | \widehat{H} - E_0 | \varphi \rangle$$

$$I = \langle \sum_K a_k \psi_k | \widehat{H} - E_0 | \sum_j a_j \psi_j \rangle$$

$$\begin{aligned}
I &= \langle \sum_K a_k \psi_k | \sum_j (\hat{H} - E_0) | a_j \psi_j \rangle \\
&= \sum_K \sum_j \langle a_k \psi_j | a_j (E_j - E_0) | \psi_j \rangle \\
&= \sum_K \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \langle \psi_k | \psi_j \rangle \\
I &= \sum \sum a_k^* a_j (E_j - E_0) \delta_{kj} \\
&= \sum_k a_k^* a_k (E_k - E_0) \\
&= \sum_k |a_k|^2 (E_k - E_0)
\end{aligned}$$

Par hypothèse, E_0 est l'énergie de l'état fondamental

$$\implies (E_k - E_0) \geq 0$$

$$\text{Et} \quad |a_k|^2 \geq 0 \quad I \geq 0$$

On a maintenant une méthode très utile pour déterminer des fonctions d'onde approximatives. On n'a qu'à essayer des fonctions (qui contiennent souvent des paramètres ajustables) avec le critère de préférer (au point de vue du principe variationnel) les fonctions qui donnent les valeurs les plus basses de l'intégrale variationnelle (valeur attendue, expectation value), [10] On minimise l'énergie

2.4 principe variationnel pour état excités :

Cependant, il existe un principe variationnel étendu aux états excités.

Si les vrais valeurs propres (inconnues) de H sont :

$$E_0 \geq E_1 \geq E_2 \quad (\text{II.13})$$

Alors

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_1 \quad (\text{II.14})$$

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \geq E_1 \quad (\text{II.15})$$

Si

$$\int \psi_0^* \varphi d\varphi = 0 \quad (\text{II.16})$$

$$\langle \psi_0 | \varphi \rangle = 0 \quad (\text{II.17})$$

Pour le premier état excité il faut s'assurer que la fonction d'essai , φ , est orthogonale à la fonction d'onde de l'état fondamental, ψ_0 .

Preuve

$$I = \langle \varphi | \hat{H} - E_1 | \varphi \rangle \quad (\text{II.18})$$

$$\varphi = \sum_k a_k \psi_k \quad (\text{II.19})$$

$$I = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \langle \psi_k | \hat{H} - E_1 | \psi_j \rangle$$

$$= \sum_k \sum_j a_k^* a_j \langle \psi_k | E_j - E_1 | \psi_j \rangle$$

$$I = \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_1) \delta_{kj}$$

$$I = \sum_k |a_k|^2 (E_k - E_1) \quad (\text{II.20})$$

Tous les termes $(E_k - E_1)$ sont > 0 sauf celui pour lequel $k = 0$

$$a_0^2 (E_0 - E_1) \leq 0 \quad (\text{II.21})$$

Mais nous avons déjà vu que les coefficients dans le développement en série de fonctions propres [11]

$$\varphi = \sum_k a_k \psi_k \quad (\text{II.22})$$

Sont donnés par :

$$a_k = \langle \varphi | \psi_k \rangle \quad (\text{II.23})$$

Et, par hypothèse

$$\langle \varphi | \psi_0 \rangle = 0 \quad (\text{II.24})$$

donc, $a_0 = 0$

et $I_1 > 0$

On aura une borne supérieure à l'énergie du premier état excité à condition que la fonction d'essai soit orthogonale à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Bien entendu, on peut répéter les arguments pour tous les états excités, en spécifiant que la fonction d'essai doit être orthogonale à toutes les fonctions d'onde d'états inférieurs en énergie[12].

2.5 méthode variationnelle linéaire :

Suggestion : Revoir votre cours de mathématiques sur les systèmes d'équations linéaires, les déterminants etc.

Très souvent en chimie quantique on se sert de fonctions d'essai (inconnues, à optimiser) qui sont exprimées comme des combinaisons linéaires d'autres fonctions (connues). On peut dire qu'on développe une fonction inconnue dans la base d'un ensemble de fonctions connues[13].

$$\varphi = C_1 f_1 + C_2 f_2 + \dots + C_n f_n \quad (\text{II.25})$$

$$= \sum_{j=1}^n C_j f_j \quad (\text{II.26})$$

dans ces équations φ est la fonction d'essai et les fonctions f_j constituent la base. Les fonctions de base doivent être des fonctions acceptables (well-behaved) avec les bonnes propriétés de limites, mais à part ces contraintes elles peuvent être n'importe quelles fonctions, choisies à notre goût (scientifique...). Le problème variationnel est transformé dans le problème de trouver les valeurs des coefficients qui minimisent la valeur attendue (expectation value) de l'énergie. La qualité d'un tel calcul va dépendre étroitement de la qualité de la base choisie, de sa capacité de décrire la vraie fonction d'onde. En chimie quantique on fait, donc, beaucoup attention à la question du choix de la base appropriée à tel ou tel problème[14].

Les fonctions de base peuvent aussi dépendre de paramètres non linéaires mais ici nous nous concentrerons sur le problème de déterminer les coefficients linéaires.

Pour simplifier l'écriture, nous allons supposer que tous les coefficients sont réels $c^* = c$. Le cas de coefficients complexes est semblable[15].

$$\langle E \rangle_{\varphi} = \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (\text{II.27})$$

Écrivons l'intégrale de normalisation pour le cas d'une fonction d'essai développée dans une base :

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \sum_j \sum_k C_j C_k \langle f_j | f_k \rangle \quad (\text{II.28})$$

$$= \sum_j \sum_k C_j C_k \int f_j^* f_k$$

$$= \sum_j \sum_k C_j C_k S_{jk} \quad (\text{II.29})$$

S_{jk} Est un élément de la matrice de recouvrement

N.B Les fonctions de base ne sont pas nécessairement orthogonales.

Par exemple, les fonctions de base ne sont pas forcément des fonctions propres d'un opérateur hermitique.

Dans beaucoup de cas en chimie (par exemple, la formation d'une liaison chimique) des bases non orthogonales sont au centre des concepts utilisés (par exemple, les Orbitales Atomiques centrés sur différentes atomes dans une molécule qui servent de base pour former les Orbitales Moléculaires)[16].

Alors il faudra garder les termes de recouvrement dans l'expression pour la normalisation.

On écrit l'intégrale variationnelle :

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n C_j C_k \langle f_j | \hat{H} | f_k \rangle \quad (\text{II.30})$$

$$= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n C_j C_k H_{jk} \quad (\text{II.31})$$

ce qui définit $H_{jk} = \langle f_j | \hat{H} | f_k \rangle$ un élément de la matrice hamiltonien. On peut dire que la matrice H est la représentation matricielle de l'opérateur hamiltonien, \hat{H} dans la base des fonctions f .

On écrit la valeur attendue de l'énergie :

$$\langle E \rangle_\varphi = \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (\text{II.32})$$

$$= \frac{\sum_{j,k} C_j C_k H_{jk}}{\sum_{j,k} C_j C_k S_{jk}} \quad (\text{II.33})$$

Il faut maintenant varier les coefficients C_j pour minimiser la valeur attendue de l'énergie

$$\langle E \rangle_\varphi = \langle E \rangle_\varphi (C_1, C_2 \dots C_n) \quad (\text{II.34})$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle_\varphi}{\partial C_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{II.35})$$

Calculons la dérivée par rapport à la variation de c_i de l'expression

$$\sum_{j,k} C_j C_k A_{jk} \quad (\text{II.36})$$

Où la matrice A peut-être soit la matrice H , soit la matrice S .

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial C_i} \left\{ \sum_{j,k} C_j C_k A_{jk} \right\} \\ &= \sum_{k \neq i} C_k A_{ik} + \sum_{j \neq i} C_j A_{ji} + 2C_i A_{ii} \\ &= 2 \sum_{ki}^n C_k A_i \end{aligned} \quad (\text{II.37})$$

A l'aide de cette expression, la dérivée de la valeur attendue de E devient :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial C_i} = \frac{\partial}{\partial C_i} \left\{ \left(\sum_{j,k} C_j C_k H_{jk} \right) \left(\sum_{j,k} C_j C_k \delta_{j,k} \right)^{-1} \right\} = 0 \quad (\text{II.38})$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

$$\left(\sum_{j,k} C_j C_k H_{jk} \right) \left(- \left(\sum_{j,k} C_j C_k S_{jk} \right)^{-2} \right) \left(2 \sum_{k=1}^n C_k S_{ik} \right) + \left(\sum_{j,k} C_j C_k S_{jk} \right)^{-1} \left(2 \sum_k C_k H_{ik} \right) = 0 \quad (\text{II.39})$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

$$\frac{1}{2} \sum_{j,k} C_j C_k S_{ik} \quad (\text{II.40})$$

On multiplie par

$$- \left(\frac{\sum_{j,k} C_j C_k S_{jk}}{\sum_{j,k} C_j C_k S_{jk}} \right) \sum_{k=1}^n C_k S_{ik} + \sum_k C_k H_{ik} = 0 \quad (\text{II.41})$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

En reconnaissant le terme entre parenthèses comme $\langle E \rangle_\varphi$

$$\langle E \rangle_\varphi \sum_k C_k S_{ik} = \sum_k C_k H_{ik} \quad (\text{II.42})$$

$$\Longrightarrow \sum_{k=1}^n (H_{ik} - \langle E \rangle_\varphi S_{ik}) C_k = 0 \quad (\text{II.43})$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

Nous sommes arrivés à un système de n équations linéaires et homogènes pour les n inconnus C_1, C_2, \dots, C_n , une équation pour le coefficient de chaque fonction dans la base [17].

Pour avoir une solution non triviale (une solution triviale serait de mettre tous les coefficients égaux à zéro) il faut que le déterminant des termes multipliant les inconnus, les C_k , soit égal à zéro.

Écrivons \bar{E} pour $\langle E \rangle_\varphi$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \bar{E}S_{11} & H_{12} - \bar{E}S_{12} & \dots & \dots & H_{1n} - \bar{E}S_{1n} \\ H_{21} - \bar{E}S_{21} & H_{22} - \bar{E}S_{22} & \dots & \dots & H_{2n} - \bar{E}S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - \bar{E}S_{n1} & H_{n2} - \bar{E}S_{n2} & \dots & \dots & H_{nn} - \bar{E}S_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{II.44})$$

Ce qui s'appelle l'équation séculaire.

Dans le cas d'une base orthonormé, l'équation séculaire prend une forme simplifiée ou l'énergie n'apparaît que dans les éléments diagonaux :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \bar{E} & H_{12} & \dots & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - \bar{E} & \dots & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & \dots & H_{nn} - \bar{E} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{II.45})$$

Le développement du déterminant donne une équation algébrique du degré n dans l'inconnu E.

$$a\bar{E}^n + b\bar{E}^{n-1} + c\bar{E}^{n-2} + \dots = 0 \quad (\text{II.46})$$

Il y a donc, n racines, disons

$$\bar{E}_0 \leq \bar{E}_1 \leq \bar{E}_2 \dots \leq \bar{E}_n \quad (\text{II.47})$$

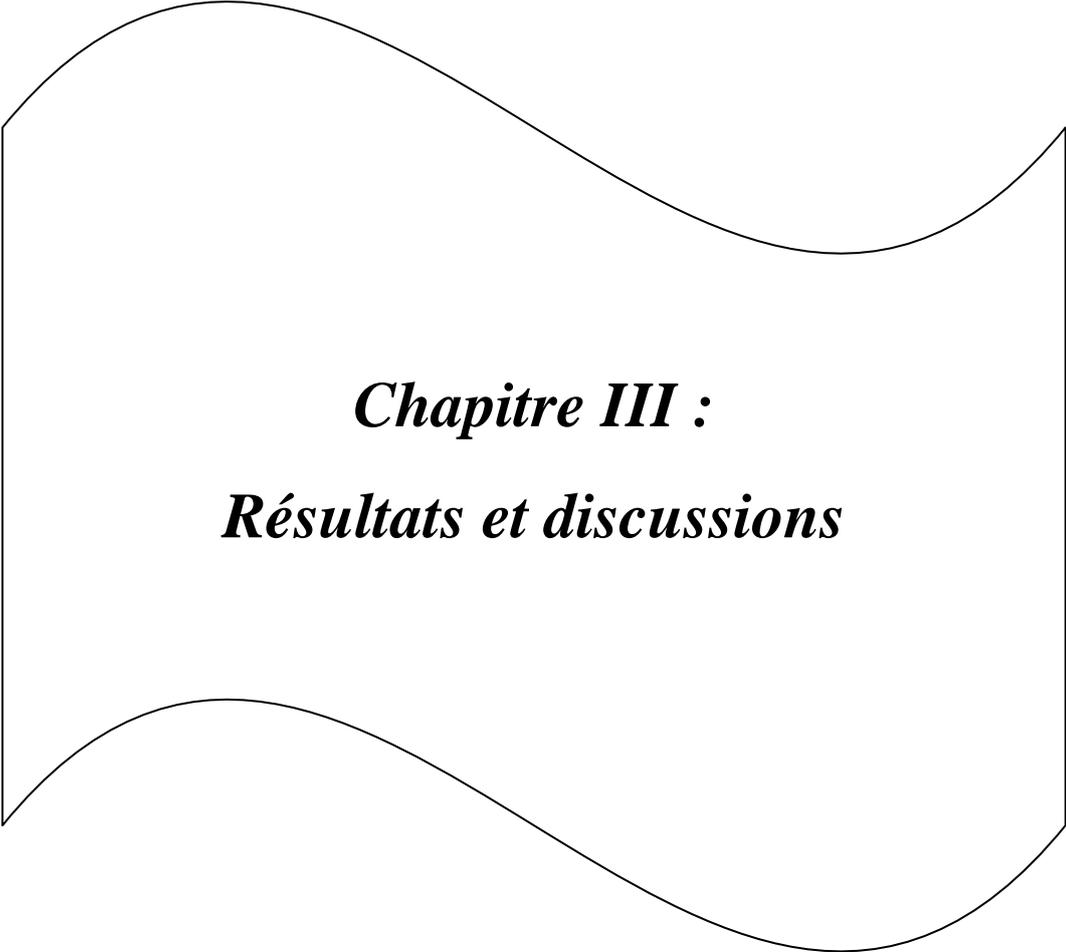
Énumérons les valeurs propres correspondantes aux énergies permises exactes du système.

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots \dots \dots \leq E_N \quad (\text{II.48})$$

Le principe variationnelle nous assure que :

$$E_0 \leq \bar{E}_0 \equiv \langle E \rangle_\varphi \quad (\text{II.49})$$

De plus, on peut prouver le théorème de Mac Donald qui démontre que dans le cas de la méthode variationnelle linéaire les autres racines de l'équation séculaire, aux énergies plus élevés sont des bornes supérieures aux énergies des vrais états excités du système.[18]



Chapitre III :
Résultats et discussions

3.1 Introduction

Maintenant nous arrivons à la partie la plus laborieuse de notre travail où nous allons convertir tout ce que nous avons vu au chapitre précédent en des formules numériques pour pouvoir les injecter dans un travail numérique accessible à nous donner des résultats satisfaisants [19].

Nous rappelons quelques notions sur notre méthode utilisée : Méthode variationnelle. Il est bien connu que dans cette méthode la base est le théorème de Ritz. Un théorème qui stipule que la valeur moyenne de l'Hamiltonien calculé par rapport à une fonction d'onde

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \text{ Est stationnaire.}$$

La recherche des valeurs propres de l'Hamiltonien repose sur le choix d'un ensemble de fonctions d'essai appropriées dépendantes d'un certain paramètre ou les variant par rapport à ce paramètre.

Les valeurs propres de l'Hamiltonien correspondent aux valeurs pour lesquelles la valeur moyenne de l'énergie soit extrémale [20].

3.2 Méthode variationnelle

La solution analytique de l'équation de Schrödinger est possible pour ces cas qui présentent un nombre d'atomes petit tel que H, H_e . Sa solution numérique repose sur cette méthode et donne un soufflet très rapide de détermination de la solution de l'équation [21] :

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

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

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

Tout vecteur $|\psi\rangle$ de l'espace des états peut être développé sur la base des vecteurs propres de H

choisit sur la base de l'état propre de H en suivant que ces états propres forment une base orthonormée c'est-à-dire :

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

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

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

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

En vertu de l'hypothèse (2) nous pouvons déduire que

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

En vertu de l'hypothèse (2) nous pouvons déduire que

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

La formule (5) est l'équation maîtresse 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)[22]

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

Commençons par calculer

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

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'extrémisassions[23].

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[24].

Alors à partir de (5) ont déterminé l'énergie de l'état fondamental par :

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

Maintenant 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 donner par Ritz consiste à minimiser le problème ou choisement 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 [26] .

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 [25] , 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[26].

3.4.2 Formulation générale :

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 $\{|\Phi_I\rangle\}_{I=1,2,\dots,M}$ une base de ε_M qui n'est pas nécessairement orthonormée[27].

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[28]

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

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

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

Ce qui nous amène a :

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

Ou l'énergie \tilde{E} est solution s'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 paramétrés 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 répétant l'optimisation

3.6 Partie numérique

Nous appliquant la méthode variationnelle pour déterminant les états énergétiques de l'atome d'hydrogène ainsi que leurs fonction propres correspondants il est bien comme sa fonction sont paramétré par un fonction d'ajustage qui se déduit du calcul de la valeur variationel de l'énergie [29].

Alors, nous conservons tout de formule théorique déjà vue au chapitre précédent à des formules numériques accessible aux calculs :

3.7 Partie théorique

Les énergies propre de l'état 1s et 2s sont associées à des fonctions propres $\varphi_{1s}(r), \varphi_{2s}(r)$

Alors en partant de la combinaison linéaire de $\varphi_{1s}(r)$, $\varphi_{2s}(r)$ qui s'écrit[30] :

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

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

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

$$\varphi_{2s}(r) = \left(\frac{\alpha_2^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\alpha_2 r) \quad (\text{III-29})$$

Et puisque la fonction $\psi(r)$ est solution du système alors elle vérifie l'équation aux valeurs propres :

$$H \psi(r) = E \psi(r) \quad (\text{III-30})$$

Insérant l'expression de $\psi(r)$

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

Dans l'équation (III-31), nous obtenons :

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

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

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

Ce 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

$$S_{11} = \int \varphi_{1s}^*(r) \varphi_{1s}(r) d^3r = \frac{4\alpha_1^2}{(2\alpha_1)^3} = 1 \quad (\text{III-35})$$

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

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

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

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

Alors l'équation se résultat alors à :

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

$$S_{12} = S_{21} = \frac{8(\alpha_1 \alpha_2)^3}{(\alpha_1 + \alpha_2)^3} \quad (\text{III-40})$$

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

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

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

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

Avec

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

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

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

$$H_{12} = H_{21} \text{ (Symetrique)}$$

$$\begin{aligned} &= \int \varphi_{1s}^*(r) H \varphi_{2s}(r) d^3 r \\ &= \int \varphi_{2s}^*(r) H \varphi_{1s}(r) d^3 r \\ &= \frac{-4 \hbar^2}{m} \frac{\alpha_2^2 (\alpha_1 \alpha_2)^{3/2}}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2} + \frac{\hbar^2 \alpha_2 (\alpha_1 \alpha_2)^{3/2}}{m (\alpha_1 + \alpha_2)^2} - \frac{4 e^2 (\alpha_1 \alpha_2)^{3/2}}{4\pi\epsilon_0 (\alpha_1 + \alpha_2)^2} \end{aligned} \quad (\text{III-45})$$

Nous pouvons vérifier que H_{12} converge vers H_{21} si $\alpha_2 = \alpha_1$

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 analogue à une équation d'un trinôme de la forme

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

Où on résout à travers

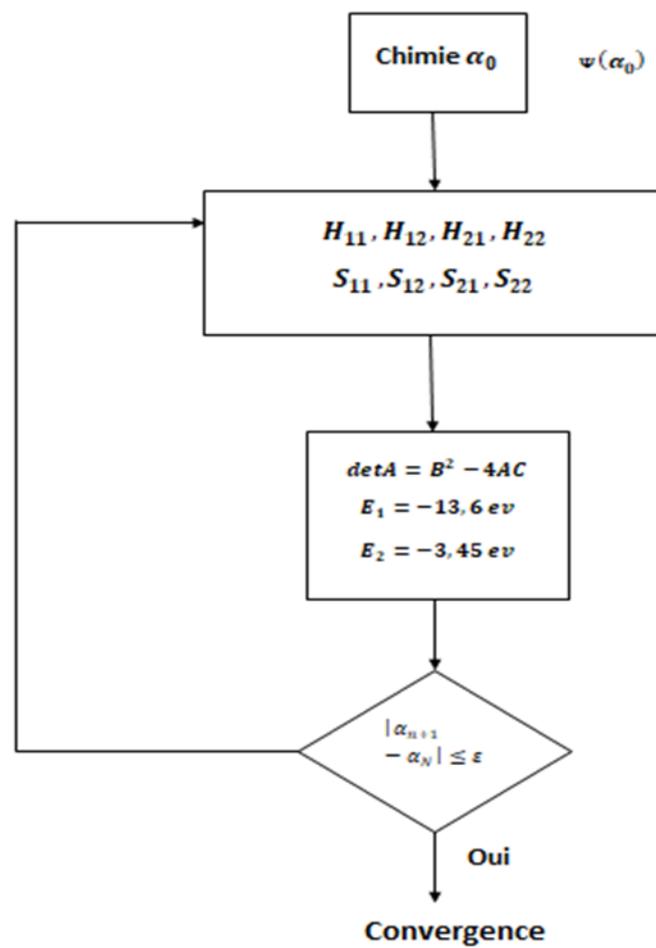
$$\Delta = B^2 - 4AC \quad (\text{III-48})$$

La solution de l'équation :

$$E_1 = -13,6 \text{ eV} \quad (\text{III-49})$$

$$E_2 = -3,40 \text{ eV} \quad (\text{III-50})$$

3.8 L'Organigramme du code de calcul



Schémas 1. Organigramme du code.

3.9 Résultats et Discussions

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 d'après la figure III-1 qui présente la variation de l'énergie en fonction du paramètre alpha un minimum qui apparait à alentours d'alpha =1.00.

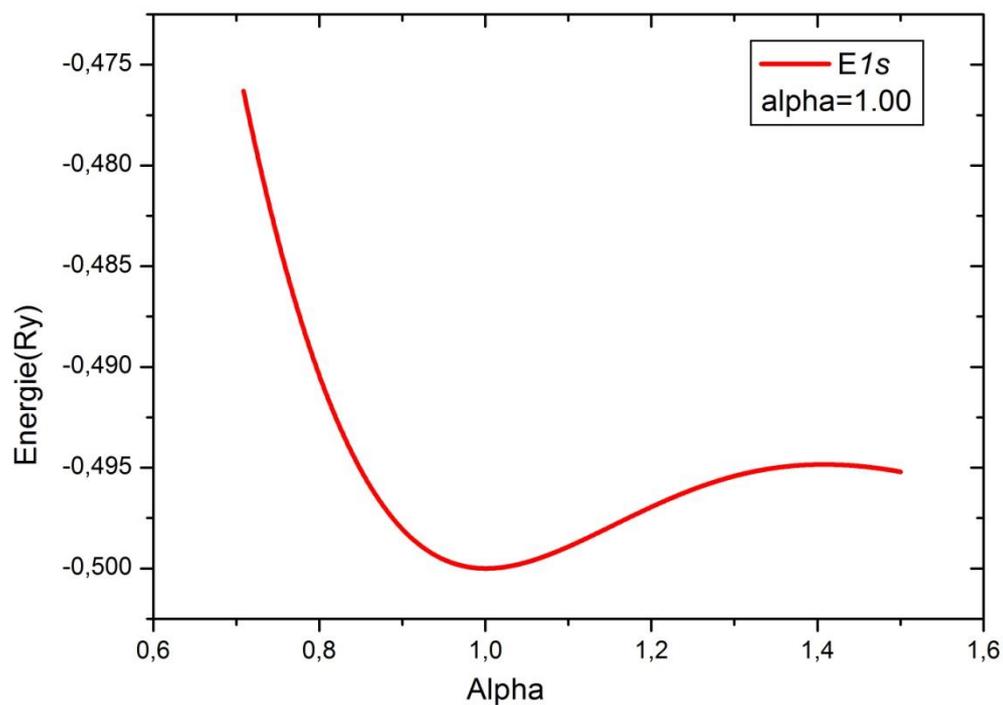


Figure III-1 Présentation de l'évolution de l'énergie en fonction du paramètre alpha

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.

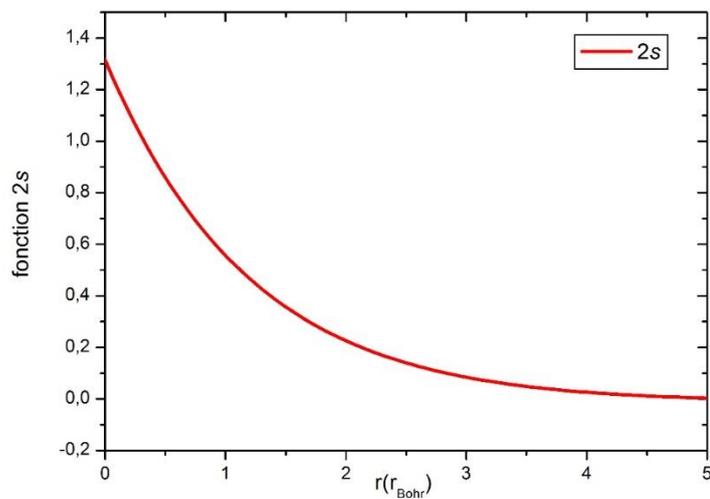


Figure III-2 Présentation de l'évolution de la fonction propre 2s en fonction du rayon exprimé en unité du rayon de Bohr

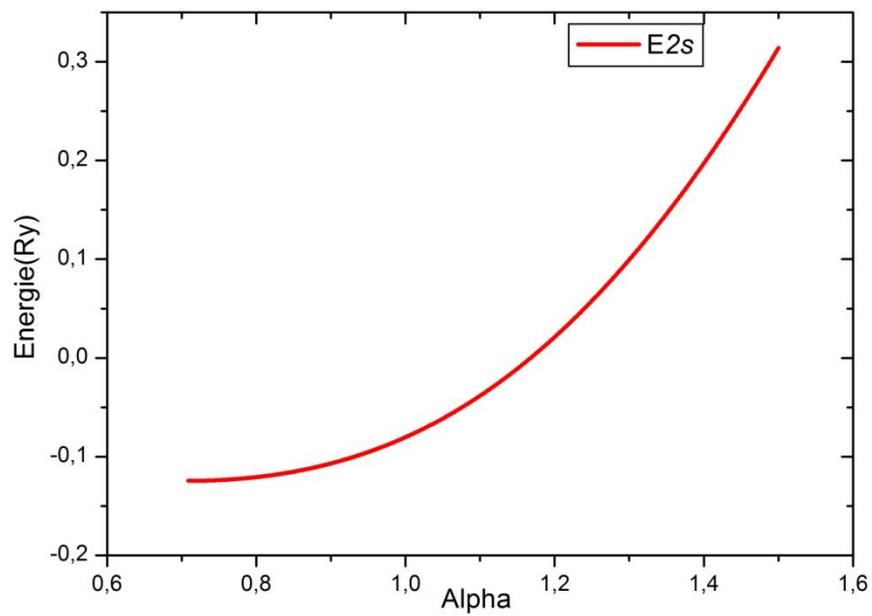


Figure III-3 Présentation de l'évolution de l'énergie en fonction du paramètre alpha

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

Nous remarquons que les deux fonctions 1s et 2s se coupent aux alentours de $r=0.53A^\circ$ rayon de Bohr déjà déterminé par Niels Bohr.

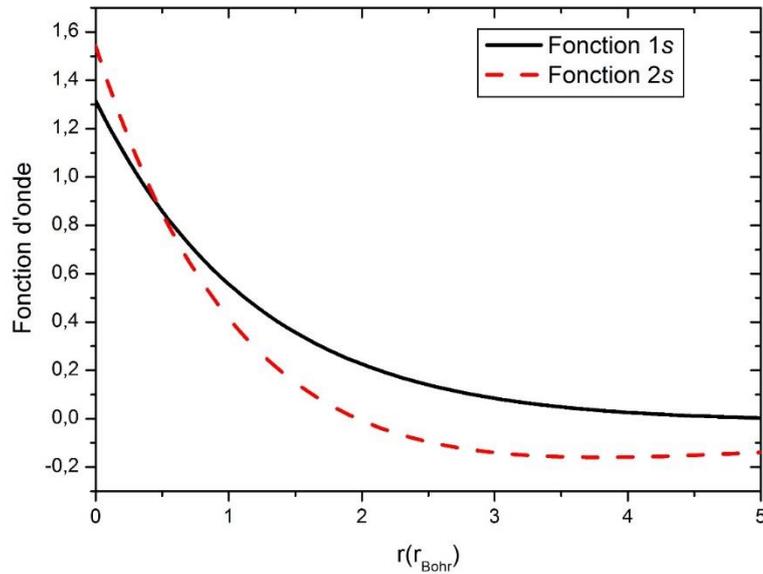


Figure III-4 Présentation de l'évolution de la fonction propre 2s en fonction du rayon exprimé en unité du rayon de Bohr

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 proches du rayon de Bohr ce qui laisse que nos calculs sont proches des valeurs déterminées par Bohr dans sa théorie semi classique de l'atome d'hydrogène[30].

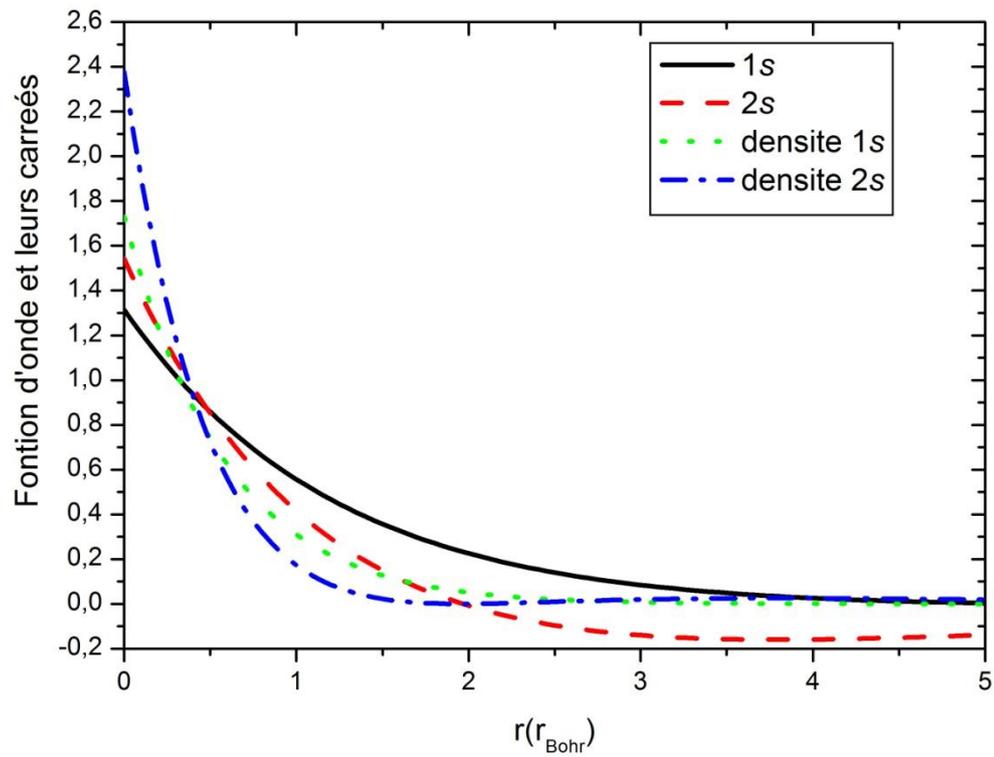
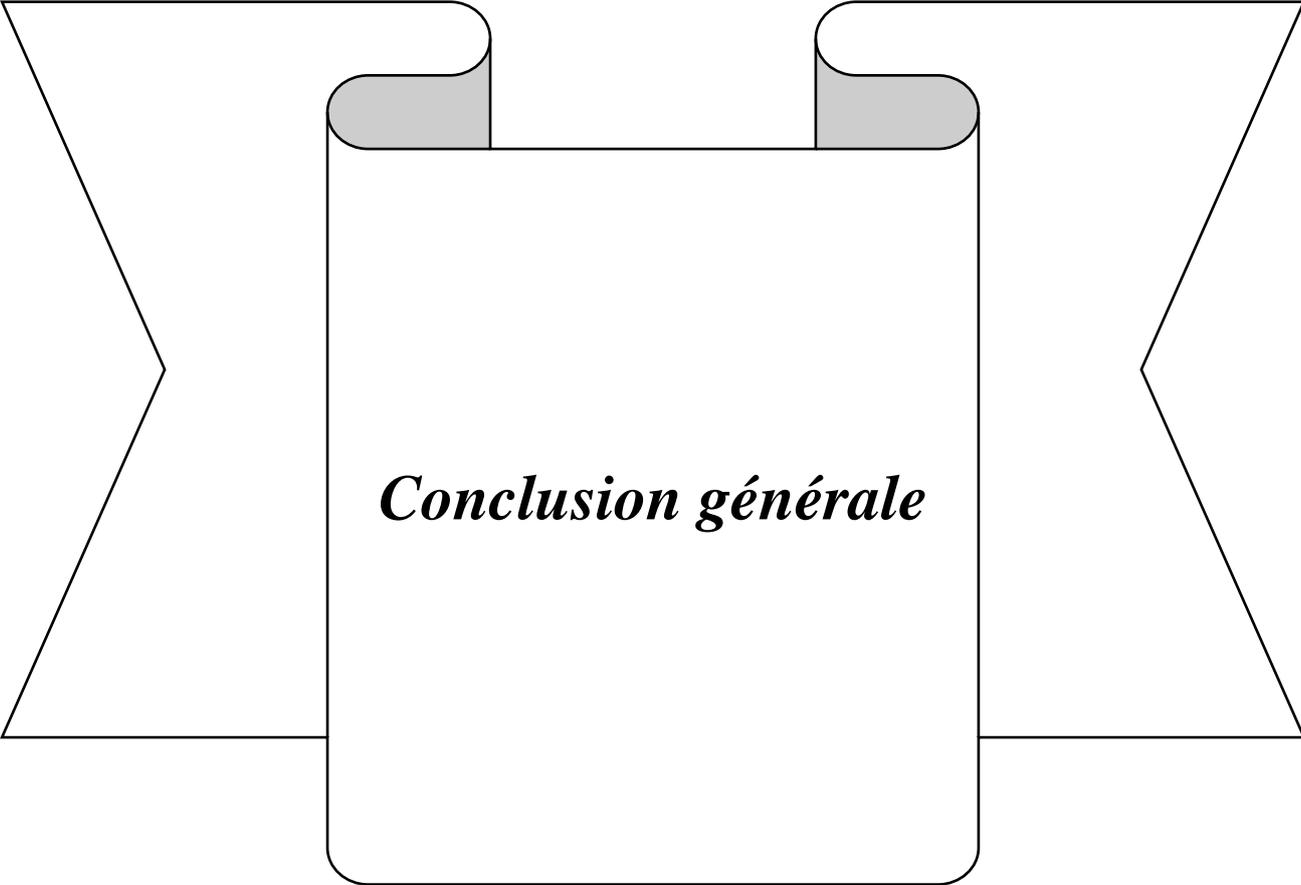


Figure III-5 Présentation de l'évolution des fonctions propre 1s et 2s et leurs probabilités en fonction du rayon exprimé en unité du rayon de Bohr



Conclusion générale

Conclusion générale

Grâce à Dieu, ce mémoire intitulé détermination de l'état 1s et 2s de l'atome de l'hydrogène par méthode variationnel a été achevé d'une manière satisfaisante.

Nous avons utilisé la méthode variationnelle pour résoudre le problème de l'atome d'hydrogène tout en se basant sur un ensemble de fonctions d'essai pour pouvoir déterminer ces états en particulier 1s et 2s.

Notre avons étudié dans un 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 vis 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 et à un effet essentiel vis à vis l'énergie cinétique du fait qu'elle traduit l'interaction entre électron-proton.

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

Nos résultats étaient satisfaisant du fait qu'on a repris les valeurs trouvées 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.

Références

- [01] Al-Jaber S. M., *Int. J. Theor. Phys.*, 38 (1999) 918.
- [02] Al-Jaber S. M., *An-Najah J. Res.*, 22 (2008) 167.
- [03] Al-Jaber S. M., *Int. J. Theor. Phys.*, 47 (2008) 1853.
- [04] A. Mosiah, *Mécanique Quantique T1*(Dunod, Paris,1995) nouvelle édition.
- [05] Avery J., *Hyperspherical Harmonics and Generalized Sturmians* (Kluwer, Dordrecht) 2000.
- [06] Avery J. and Herschbach D., *Int. J. Quantum Chem.*, 41 (1992) 673.
- [07] Avery J. and Herschbach D., *Int. J. Quantum Chem.*, 41 (1992) 673.
- [08] Aquilanti V, Cavalli S. and Colleti C., *Chem. Phys.*, 214 (1997) 1.
- [09] Aquilanti V., Cavalli S. and Colleti C., *Chem. Phys.*, 214 (1997) 1.
- 1108 SAMI M. AL-JABER
- [10] Bender C. M., Boethcher S. and Lipatov L., *Phys. Rev. D*, 46 (1992) 5557.
- [11] Biaye M., Knoté A., Faye N. A. B. and Waqué A., *Eur. Phys. J. D*, 13 (2001) 21.
- [12] Boucheriha .H.'Introduction à la physique quantique'. Centre de publication universitaire : Tunis. (2002).
- [13] Calogero F., *Eur. Phys. J. D*, 57 (2010) 1.
- [14] C.C. Tannoudji, B. Diu, F. Laloe-Mecanique Quantique-T1 et T2- Hermann, Paris, Novell édition revue, corrigée et augmentée 1977.
- [15] Dylman M. I., Paltzman P. M. and Seddigard P. M. P., *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 155402.
- [16] E. Runge, E. K. U. Gross, *Physical. Review. Lett.* 52, (1984) 997.
- [17] E. Schrödinger, "The non-relativistic equation of the de Broglie waves," *Ann. Physique* 79(1926)361-376
- [18] Herschbach D., Avery J. and Goscinski O., *Dimensional Scaling in Chemical Physics* (Kluwer, Dordrecht) 1993.
- [19] Hylleraas E. and Midtdal J., *Phys. Rev.*, 103 (1956) 829. [2] Perkeris C. L., *Phys. Rev.*,
- [20] Khan G. R., *Eur. Phys. J. D*, 53 (2009) 123.
- [21] Li S. S. and Xia J. B., *Phys. Lett. A*, 366 (2007) 120.
- [22] Lobanova E. M., Sheinerman S. A. and Gerchikov L. J., *J. Exp. Theor. Phys.*, 105 (2007) 486.
- [23] Mackay T. D., Barlett S. D., Stephensen L. T. and Sanders B. C., *J. Phys. A:*

Math. Gen., 35 (2002) 2745.

[24] Oyewumi K. J., Akimpilu F. O. and Ayboola A. D., Int. J. Theor. Phys., 47 (2008) 1039.

[25] P. Hessler, N. T. Maitra, K. Burke, Journal of Chemical Physics. 117, (2002) 7281.

[26] Phys. Rev., 128 (1962) 1146. [5] Kinoshita T., Phys. Rev., 115 (1959) 366.

[27] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical. Review. 136, (1964) 864-871.

[28] Rothos V. M., Nistazkis H. E., Kevyebidis P. G. and Frantzeskakis D. J., J. Phys.

A : Math. Theor., 42 (2009) 025207.

[29] Theodorakis S. and Kindyni N., Am. J. Phys., 78 (2010) 244.

[30] Witten E., Phys. Today, 33 (1980) 38.

Résumé

Nous présentons notre calcul numérique des états 1 et 2 de l'atome d'hydrogène et de leurs énergies aux états fondamentaux correspondants en appliquant la méthode variationnelle. Cette méthode qui présente une bonne approximation pour étudier l'équation de Schrödinger de différents atomes dans le tableau de Mendeliuev. Elle est considérée comme la meilleure technique pour estimer les énergies des états fondamentaux de n'importe quel système quantique. L'atome d'hydrogène présente le candidat qui seulement une énergie attractive entre électron-proton. Nous déterminons la meilleure fonction d'onde qui minimise l'énergie totale du système. On trouve un bon accord avec la littérature et un autre travail et expérience.

Mots clés : méthode variationnelle ; Fonctions d'onde ; États fondamentaux-énergies

Abstract

We present our numerical calculation of 1s and 2s states of Hydrogen atom and their corresponding ground-states energies by applying the variational method. This method which present a good approximation to study the Schrodinger equation of different atoms in Mendeliuev Table. It considered as a best technique for estimating the ground-states energies of any quantum system. The hydrogen atom is most candidates which present only an attractive energy between electrons-proton. We determine the best wave function which minimizes the total energy of system. We find a good agreement with literature and another work and experience.

Keywords: Variational method; Wave functions; Ground states-energies

ملخص :

نقدم حسابنا العددي للحالتين 1s و 2s من ذرة الهيدروجين وطاقات الحالة الأرضية المقابلة لها من خلال تطبيق طريقة التباين هذه الطريقة التي تقدم تقريباً جيداً لدراسة معادلة شرودنجر للذرات المختلفة في جدول مندليوف . تعتبر أفضل تقنية لتقدير طاقات الحالة الأرضية لأي نظام كمومي. ذرة الهيدروجين هي معظم المرشحين الذين يقدمون طاقة جاذبة فقط بين الإلكترونات والبروتون. نحدد أفضل دالة موجية تنقل الطاقة الكلية للنظام. نجد اتفاقاً جيداً مع الأدب وعمل وخبرة أخرى.

الكلمة المفتاحية: طريقة الاختلاف. وظائف الموجة حالات الطاقة الأرضية