Université de Strasbourg

TD2 - Le système Li+

Roberto Marquardt

Transcrit par

Pierre Guichard

L3 Semestre 6 2021

1. Écrire l'hamiltonien électronique de l'atome de lithium. Donner cette expression :
   (a) dans le système d'unité SI, quelles sont les unités de l'énergie, de la distance spatiale et de la masse dans ce système ?

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{1}{m_e}\sum_{a=1}^{3}\nabla_a^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{a=1}^{3}\sum_{b=a+1}^{3}\frac{1}{r_{ab}} - 3\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{a=1}^{3}\frac{1}{r_a}$$

   Dans le système d'unité SI, l'unité de l'énergie est le joule (J), l'unité de la distance spatiale est le mètre (m) et l'unité de la masse est le kilogramme (kg).

   (b) dans le système d'unités atomique, quelles sont les unités de l'énergie, de la distance spatiale et de la masse dans ce système ?

$$H^* = -\frac{1}{2}E_h\sum_{a=1}^{3}\nabla_a^2 + E_h\sum_{a=1}^{3}\sum_{b=a+1}^{3}\frac{1}{r_{ab}} - 3E_h\sum_{a=1}^{3}\frac{1}{r_a}$$

   Dans le système d'unité atomique, l'unité de l'énergie est le Hartree (E_h), l'unité de la distance spatiale est le rayon de Bohr (a_0) et l'unité de la masse est la masse de l'électron au repos (m_e).

2. Donner d'abord l'expression algébrique du déterminant de Slater correspondant à la configuration $(1s)^2$. La simplifier.

$$\begin{aligned}\Phi(\boldsymbol{\xi}_1,\boldsymbol{\xi}_2) &= \psi_{1s}(r_1)\psi_{2s}(r_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(m_{S_1})\beta(m_{S_2}) - \alpha(m_{S_2})\beta(m_{S_1})\right)\\ &= \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right)\end{aligned}$$

3. Quel est le spin électronique total de cet état ?

   Le spin électronique est nul, la fonction

$$\frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}}$$

   correspond à un état singulet.

4. Donner tous les états correspondant à la configuration (1s)(2s) .

$$|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle \qquad |\uparrow\rangle|\downarrow\rangle \qquad |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle \qquad |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle$$

   Pour l'état $|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle$:

$$\Phi_1(\boldsymbol{\xi}_1,\boldsymbol{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{2s}\alpha(1)\\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{2s}\alpha(2)\end{vmatrix}$$

Pour l'état $|\uparrow\rangle\,|\downarrow\rangle$:

$$\Phi_2(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{2s}\beta(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{2s}\beta(2) \end{vmatrix}$$

Pour l'état $|\downarrow\rangle\,|\uparrow\rangle$:

$$\Phi_3(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{2s}\alpha(1) \\ \psi_{1s}(2)\beta(2) & \psi_{2s}\alpha(2) \end{vmatrix}$$

Pour l'état $|\downarrow\rangle\,|\downarrow\rangle$:

$$\Phi_4(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{2s}\beta(1) \\ \psi_{1s}(2)\beta(2) & \psi_{2s}\beta(2) \end{vmatrix}$$

5. Donner l'expression algébrique de tous déterminants de Slater correspondant à la configuration (1s)(2s).

   Cette configuration décrit un état singulet et trois états triplets :

$$\Phi_1(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2) = \alpha(1)\alpha(2)\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1))$$

$$\Phi_4(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2) = \beta(1)\beta(2)\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1))$$

   On peut définir deux nouveaux Φ' :

$$\begin{aligned} \Phi'_2(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_2(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2) - \Phi_3(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi'_3(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_2(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2) + \Phi_3(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) + \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \end{aligned}$$

   Φ_1, Φ'_2 et Φ_4 sont des états triplets, et Φ'_3 est un état singulet.