Université de Strasbourg

TD5 - Calcul variationnel à l'exemple de l'atome H

Roberto Marquardt

Transcrit par

Pierre Guichard

L3 Semestre 6 2021

Soit h l'hamiltonien monoélectronique de l'atome d'hydrogène, exprimé dans le système d'unités atomiques

$$h = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$$

Soit encore

$$\psi_\beta(\boldsymbol{r}) = \psi_\beta(r) = \sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}}\exp(-\beta r)$$

1. Quel est le rôle du facteur $\sqrt{\beta^3/\pi}$ dans la définition de la fonction ψ_β ?

   C'est une constante de normalisation.

2. Donner l'expression du laplacien $\Delta = \nabla^2$ en coordonnées sphériques.

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

3. Donner l'expression de ψ'_β, où $\psi'_\beta = h\psi_\beta$.

$$\begin{aligned}
\psi'_\beta = h\psi_\beta &= \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}\right)\sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}}\exp(-\beta r) \\
&= \left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) - \frac{1}{r}\right]\sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}}\exp(-\beta r) \\
&= \left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{r}\right]\sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}}\exp(-\beta r) \\
&= \left[-\frac{\beta^2}{2} + \frac{\beta}{r} - \frac{1}{r}\right]\sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}}\exp(-\beta r)
\end{aligned}$$

4. Donner la valeur de β_0, de sorte que ψ'_{β_0} soit proportionnel à ψ_{β_0}. Donner la valeur de la constante de proportionnalité qui en résulte. Comment appelle-t-on ψ_{β_0} ?

   On aimerais une proportionnalité alors

$$-\frac{\beta^2}{2} + \frac{\beta - 1}{r} = \text{constante}$$

   Alors,

$$\beta_0 = 1$$

   Et alors la constante de proportionnalité qui en résulte est :

$$C = -\frac{\beta_0^2}{2} = -\frac{1}{2}$$

   On appelle ψ_{β_0} la *fonction propre.*

5. Montrer que

$$E(\beta) = \langle\psi_\beta| \, h \, |\psi_\beta\rangle = \frac{1}{2}\beta^2 - \beta$$

Et calculer la valeur de β_m, pour laquelle $E(\beta_m)$ devient minimal.

$$\begin{aligned}
\langle\psi_\beta| \, h \, |\psi_\beta\rangle &= \left\langle\psi_\beta\middle|\psi'_\beta\right\rangle \\
&= \int r^2 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \frac{\beta^3}{\pi}\exp(-2\beta r)\left(-\frac{\beta^2}{2} + \frac{\beta}{r} - \frac{1}{r}\right) \\
&= \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta \mathrm{d}\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_{r=0}^{+\infty} \mathrm{d}r r^2 \frac{\beta^3}{\pi}\exp(-2\beta r)\left(-\frac{\beta^2}{2} + \frac{\beta}{r} - \frac{1}{r}\right) \\
&= 4\pi \int_{r=0}^{+\infty} \mathrm{d}r r^2 \frac{\beta^3}{\pi}\exp(-2\beta r)\left(-\frac{\beta^2}{2} + \frac{\beta}{r} - \frac{1}{r}\right) \\
&= 4\beta^3 \left[-\frac{\beta^2}{2}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}r r^2 \exp(-2\beta r) + (\beta - 1)\int_0^{+\infty} \mathrm{d}r r \exp(-2\beta r)\right] \\
&= 4\beta^3 \left[-\frac{\beta^2}{2}\left(\frac{1}{4\beta^3}\right) + (\beta - 1)\left(\frac{1}{4\beta^2}\right)\right] \\
&= -\frac{\beta^2}{2} + \beta(\beta - 1)
\end{aligned}$$

Alors on retrouve bien :

$$\boxed{E(\beta) = \langle\psi_\beta| \, h \, |\psi_\beta\rangle = \frac{1}{2}\beta^2 - \beta}$$

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{\beta^2}{2} - \beta\right) = \beta - 1 = 0$$

Alors, on trouve :

$$\boxed{\beta_m = 1}$$

6. Quel est le rapport entre β_0 et β_m ? Discuter le résultat.

On remarque que $\beta_0 = \beta_m$.
Cet exemple permet de visualisé que l'énergie devient minimal si le paramètre β est aussi un paramètre qui nous permet d'obtenir une fonction propre de l'hamiltonien, alors la fonction propre de l'hamiltonien vas minimisé la *fonctionnelle* associée.