

I. Fonctions d'ondes modèles

I.1 – Fonction d'onde et principe d'indiscernabilité : l'antisymétrie

Parmi les fonctions d'onde suivantes décrivant 2 électrons, lesquelles sont convenables au sens du principe d'indiscernabilité ? justifier vos réponses.

$$\Psi_1 = 1s(1)1s(2)\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\Psi_2 = 1s(1)2s(2)\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)1s(2)(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))]$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1))(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1))]$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1))(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))]$$

$$\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1))\alpha(1)\alpha(2)$$

I.2 – Fonction d'onde et principe d'indiscernabilité : l'équivalence en spin

On considère la configuration excitée 1s 2s de l'atome d'hélium, dans laquelle les 2 électrons portent des spins différents.

1) Ecrire les 2 déterminants de Slater Ψ_1 et Ψ_2 possibles.

2) Pour obtenir un état convenable au sens de l'équivalence en spin, on peut combiner les deux déterminants de 2 manières :

$$\Phi^-(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(1,2) - \Psi_2(1,2)]$$

$$\Phi^+(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(1,2) + \Psi_2(1,2)]$$

Développer ces 2 fonctions afin de déterminer l'état de spin dans ces deux états.

I.3 – Indiscernabilité et particules indépendantes

On considère deux particules 1 et 2 sans interactions décrites par l'opérateur hamiltonien $\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$. $\hat{h}_1$ et $\hat{h}_2$ sont les mêmes opérateurs mais portent sur les coordonnées des particules 1 et 2 respectivement.

Les fonctions propres des opérateurs $\hat{h}_1$ et $\hat{h}_2$ sont connues et sont notées χ_i . Les énergies associées sont notées ε_i .

- 1) Montrer que le produit de deux fonctions propres χ_i et χ_j est fonction propre de $\hat{H}$ d'énergie $\varepsilon_i + \varepsilon_j$.
- 2) Montrer que la combinaison linéaire antisymétrique $\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_i(2)\chi_j(1)$ est également fonction propre de $\hat{H}$.
- 3) La combinaison antisymétrique normalisée s'écrit $N(\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_i(2)\chi_j(1))$. Calculer la constante de normalisation N .
- 4) Montrer que cette fonction est aussi fonction propre de $\hat{H}$.

I.4 Configurations électroniques – règle de Hund

- 1 / On considère l'atome d'oxygène ($Z=8$). Donner la configuration électronique pour l'état fondamental.
- 2 / Déterminer tous les déterminants de Slater possibles pour décrire la configuration électronique de la sous-couche 2p, en les représentant chacun par un schéma de cases quantiques. Les classer par similitude de remplissage des cases.
- 3 / On associe à chaque paire d'électrons une énergie positive de répulsion électrostatique qui vaut J_1 si les deux électrons sont dans des cases distinctes, J_2 s'il sont dans la même case ($J_1 < J_2$). On associe une énergie d'échange négative $-K$ à chaque paire d'électrons de même spin. Déterminer l'ordre énergétique des différentes classes de déterminants.

I.5 Invariance orbitale

On considère la configuration excitée de l'Hélium : $1s^1 2s^1$ dans laquelle les électrons 1 et 2 sont de spin alpha.

- 1) Ecrire la fonction d'onde Ψ_1 correspondante.

- 2) On considère la fonction $\Psi_2 = |ab|$ avec :

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s + 2s) \text{ et } b = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s - 2s)$$

Montrer que $\Psi_1 = \Psi_2$ à un facteur de phase près.

I.6 Les constantes d'écran du modèle de Slater

On considère un atome de lithium. Dans le modèle des constantes d'écran de Slater les orbitales atomiques et leurs énergies suivent une loi hydrogénoïde dans laquelle on remplace pour chaque orbitale la charge nucléaire Z par une charge effective Z^* reflétant l'écran des électrons à l'attraction du noyau. On donne l'expression en eV des niveaux d'énergie des orbitales :

$$E_n(\text{eV}) = -13,6 \frac{(Z^*)^2}{n^2} \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}, 1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}, c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

Pour un électron dans une orbitale donnée, la charge effective Z^* pour cette orbitale est obtenue en soustrayant à Z les constantes d'écran dues aux autres électrons.

L'écran d'un électron s de la couche $n-1$ sur un électron s de la couche n vaut 0,85.

L'écran entre 2 électrons s de la couche n ($n > 1$) vaut 0,35.

L'écran entre 2 électrons 1s vaut 0,31.

L'écran d'un électron s de la couche $n-2$ sur un électron s de la couche n vaut 1.

Les électrons des couches $n+1, n+2, \dots$ n'exercent pas d'écran sur les électrons de la couche n .

Les énergies électroniques totales sont obtenues en sommant les énergies des orbitales décrivant chaque électron.

1) On considère l'atome de lithium dans son état fondamental de configuration $1s^2 2s^1$. Calculez en eV l'énergie électronique des orbitales 1s et 2s ainsi que l'énergie totale de cet état.

2) On considère l'atome de lithium dans un état excité de configuration $1s^2 3s^1$. Calculez en eV l'énergie électronique des orbitales 1s et 2s ainsi que l'énergie totale de cet état.

3) Calculez en nm la longueur d'onde des photons nécessaire pour exciter l'atome de lithium depuis son état fondamental vers l'état excité.

I.7 Cation Li^+

1 / On considère le cation Li^+ ($Z=3$) dans l'état fondamental. En première approximation, les orbitales 1s peuvent s'écrire sous la forme d'une fonction de Slater, exprimée ici en coordonnées sphériques (r, θ, φ) :

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-Zr}{a_0} \right)$$

Donner l'expression de la densité volumique de probabilité de présence .

2 / On définit la densité de probabilité de présence radiale $D_{1s}(r)$ à partir de l'intégrale de la probabilité de présence élémentaire $dP = |\Psi|^2 dV$ par rapport aux angles θ et φ :

$$dP_r = \int_{\theta} \int_{\varphi} |1s|^2 dV = \int_{\theta} \int_{\varphi} |1s|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = D_{1s}(r) dr$$

Déterminer l'expression de la densité radiale. Donner la dimension de cette grandeur.

3 / Calculer (en Å) la distance électron-noyau la plus probable dans cet état quantique.

4 / On cherche à obtenir une meilleure description de la fonction d'onde. Pour cela, on remplace dans l'expression de Ψ_{1s} la charge atomique Z par un paramètre variationnel α :

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-\alpha r}{a_0} \right)$$

Quelle interprétation physique peut-on donner à la constante α ?

5 / Le calcul de l'énergie électronique moyenne de l'état fondamental de Li^+ donne le résultat suivant (en eV) :

$$E = 2I + J \text{ avec } I = \frac{1}{2}(\alpha^2 - 2Z\alpha) \text{ et } J = \frac{5}{8}\alpha$$

Déterminer la valeur optimale de α . En déduire la constante d'écran entre les deux électrons de Li^+ .

6 / Calculer (en Å) le rayon le plus probable pour un électron 1s du lithium.