

II. Différents modèles pour l'atome d'hélium

A) Hamiltonien et fonction d'onde

1) Ecrire la fonction d'onde correspondant à la configuration fondamentale $1s^2$ de l'atome d'hélium comme le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin.

Dans la suite de cet exercice, on considèrera uniquement la partie spatiale de la fonction d'onde.

2) Exprimer l'hamiltonien électronique complet $\hat{H}$ comme une somme d'opérateurs monoélectroniques $\hat{h}_1$ et $\hat{h}_2$ et biélectroniques (en unités atomiques). Donner la signification des différents termes.

B) Modèle des électrons indépendants

1) Que néglige-t-on dans ce modèle ? Ecrire l'hamiltonien électronique $\hat{H}_0$ correspondant à cette approximation.

2) Les orbitales hydrogénoïdes $1s$ sont fonctions propres des opérateurs monoélectroniques $\hat{h}_1$ et $\hat{h}_2$ portant sur les coordonnées des électrons 1 et 2 respectivement :

$$\begin{cases} \hat{h}_1 1s(1) = \varepsilon_{1s} 1s(1) \\ \hat{h}_2 1s(2) = \varepsilon_{1s} 1s(2) \end{cases} \text{ avec } \varepsilon_{1s} = -\frac{1}{2} Z^2$$

Montrer que le produit de 2 orbitales $\Psi = 1s(1) \cdot 1s(2)$ est fonction propre de $\hat{H}_0$. En déduire la valeur de l'énergie totale.

3) Montrer que dans ce modèle, l'énergie de l'orbitale $1s$ est égale à l'intégrale mono-électronique I_{1s} :

$$\varepsilon_{1s} = I_{1s} = \int 1s(1) \hat{h}_1 1s(1) dV$$

4) On montre que les orbitales $1s$ peuvent s'écrire sous la forme d'une fonction de Slater (exprimée ici en unités atomiques et en coordonnées sphériques (r, θ, φ)) :

$$1s = \left(\frac{Z^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-Z \cdot r) \text{ où } Z=2 \text{ est la charge du noyau atomique.}$$

On définit la densité de probabilité de présence radiale $D_1(r)$ à partir de l'intégrale de la probabilité de présence élémentaire $dP = |1s|^2 dV$ par rapport aux angles θ et φ :

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

5) Déterminer la distance r correspondant à la densité maximale.

C) Modèle effectif de Slater

Comme le modèle précédent, le modèle de Slater est un modèle dans lequel les électrons sont considérés comme indépendants. Les termes d'interactions sont donc négligés dans l'expression de l'hamiltonien électronique total. On tient cependant compte des interactions biélectroniques de manière *effective*, en remplaçant dans la partie monoélectronique de $\hat{H}$ la charge nucléaire Z par une charge nucléaire effective Z^* , propre à chaque opérateur $\hat{h}$. Pour deux électrons $1s$, on ne considère qu'une seule charge nucléaire effective Z^* . Le nouvel opérateur hamiltonien s'exprime alors comme suit :

$$\hat{H}^* = \hat{h}_1^* + \hat{h}_2^* \text{ avec } \begin{cases} \hat{h}_1^* = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z^*}{r_1} \\ \hat{h}_2^* = -\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z^*}{r_2} \end{cases}$$

Les fonctions propres des opérateurs $\hat{h}_1^*$ et $\hat{h}_2^*$ sont de la forme :

$$1s = \left(\frac{Z^{*3}}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-Z^* \cdot r)$$

de valeurs propres associées $\epsilon_{1s} = -\frac{1}{2}Z^{*2}$.

- 1) Exprimer l'énergie totale en fonction de Z^* .
- 2) Exprimer l'énergie d'ionisation $EI = E(\text{He}^+) - E(\text{He})$ en fonction de Z et Z^* .
- 3) L'énergie d'ionisation expérimentale EI_{exp} vaut 2371 kJ/mol. Déterminer la valeur de la charge nucléaire effective Z^* . En déduire la valeur « semi-empirique » de la constante d'écran $\sigma = Z - Z^*$.
- 4) Exprimer la densité de probabilité de présence radiale $D_{1s}^*(r)$ et déterminer la distance r correspondant à la densité maximale.

D) Modèle variationnel des électrons en interaction

On considère l'hamiltonien électronique total $\hat{H}$, incluant explicitement les termes de répulsion électronique. A cause du terme d'interaction biélectronique, les fonctions propres de $\hat{H}$ ne peuvent être déterminées de manière exacte. On définit alors une solution approchée de la forme : $\Psi = 1s(1) \cdot 1s(2)$ pour laquelle on ne peut calculer qu'une valeur moyenne de l'énergie totale. D'après le principe des variations, la meilleure fonction Ψ possible est celle qui correspond à l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ minimale. On introduit alors un paramètre variationnel α dans l'expression des fonctions $1s$ intervenant dans la fonction d'onde :

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

1) Montrer que $\langle E \rangle$ peut s'écrire sous la forme $\langle E \rangle = 2I + J$, où I est une intégrale monoélectronique, et J une intégrale biélectronique.

2) On donne l'expression des intégrales I et J :

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

Déterminer la valeur du paramètre α .

3) Exprimer la densité de probabilité de présence radiale $D_{1s}^{\text{HF}}(r)$ et déterminer la distance r correspondant à la densité maximale.

4) Tracer les fonctions $D_{1s}(r)$ et $D_{1s}^{\text{HF}}(r)$ sur le même graphe. Donner une interprétation physique de l'allure qualitative des deux courbes.