

# Mécanique quantique II – Corrigé série 5

Préparé par Félix Bussières (Pinchat 112)

## 1 Règles de Hund

Pour une discussion des règles de Hund dans le cadre de la physique du solide, cf. par exemple p.382 du livre *Physique de l'état solide* par C. Kittel (éditions Dunod, Paris, 2005). On rappelle que ces trois règles s'appliquent à la dernière sous-couche incomplète, par exemple la couche  $4f$  dans les cas i) à vi) ci-dessous.

a)

- i) L'ion Ce<sup>3+</sup> dans la configuration  $4f^1 5s^2 p^6$  a perdu les deux électrons  $6s^2$  ( $n = 6$  et  $\ell = 0$ ) et un électron  $4f$  ( $n = 4$  et  $\ell = 3$ ) par rapport à l'atome de Cérium Ce<sup>0</sup> ( $6s^2 4f^2 5s^2 p^6$ ). Donc sa dernière couche électronique est l'orbitale  $4f$  c'est-à-dire de moment cinétique orbital  $\ell = 3$  :

Ce <sup>3+</sup> dans la configuration $4f^1 \implies$ orbitale $4f$ :	$m_s : \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix}$	$m_\ell : \begin{matrix} -3 \\ -2 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \end{matrix}$
--	---	---

$$\left. \begin{array}{l} S = \sum m_s = \frac{1}{2} \\ L = \sum m_\ell = 3 \\ J = |L - S| = \frac{5}{2} \end{array} \right\} \implies \{S = \frac{1}{2}, L = 3, J = \frac{5}{2}\}$$

- ii) L'ion Pr<sup>3+</sup> dans la configuration  $4f^2 5s^2 p^6$  a perdu les deux électrons  $6s^2$  ( $n = 6$  et  $\ell = 0$ ) et un électron  $4f$  ( $n = 4$  et  $\ell = 3$ ) par rapport à l'atome de Praséodyme Pr<sup>0</sup> ( $6s^2 4f^3 5s^2 p^6$ ). Donc sa dernière couche électronique est l'orbitale  $4f$  c'est-à-dire de moment cinétique orbital  $\ell = 3$  :

Pr <sup>3+</sup> dans la configuration $4f^2 \implies$ orbitale $4f$ :	$m_s : \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix}$	$m_\ell : \begin{matrix} -3 \\ -2 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \end{matrix}$
--	---	---

$$\left. \begin{array}{l} S = \sum m_s = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1 \\ L = \sum m_\ell = 3 + 2 = 5 \\ J = |L - S| = 4 \end{array} \right\} \implies \{S = 1, L = 5, J = 4\}$$

- iii) L'ion Nd<sup>3+</sup> dans la configuration  $4f^3 5s^2 p^6$  a perdu les deux électrons  $6s^2$  ( $n = 6$  et  $\ell = 0$ ) par rapport à l'atome Nd<sup>0</sup> ( $6s^2 4f^4 5s^2 p^6$ ). Donc sa dernière couche électronique est l'orbitale  $4f$  c'est-à-dire de moment cinétique orbital  $\ell = 3$  :

Nd <sup>3+</sup> dans la configuration $4f^3 \implies$ orbitale $4f$ :	$m_s : \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix}$	$m_\ell : \begin{matrix} -3 \\ -2 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \end{matrix}$
--	---	---

$$\left. \begin{array}{l} S = \sum m_s = 3 \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \\ L = \sum m_\ell = 3 + 2 + 1 = 6 \\ J = |L - S| = \frac{9}{2} \end{array} \right\} \implies \{S = \frac{3}{2}, L = 6, J = \frac{9}{2}\}$$

- iv) L'ion Eu<sup>3+</sup> dans la configuration  $4f^6 5s^2 p^6$  a perdu les deux électrons  $6s^2$  ( $n = 6$  et  $\ell = 0$ ) et un électron  $4f$  ( $n = 4$  et  $\ell = 3$ ) par rapport à l'atome d'Europium Eu<sup>0</sup> ( $6s^2 4f^7 5s^2 p^6$ ).

Donc sa dernière couche électronique est l'orbitale  $4f$  c'est-à-dire de moment cinétique orbital  $\ell = 3$  :

$$\boxed{\text{Eu}^{3+} \text{ dans la configuration } 4f^6 \implies \text{orbitale } 4f : \begin{array}{ccccccccc} m_s & : & \frac{\uparrow}{-3} & \frac{\uparrow}{-2} & \frac{\uparrow}{-1} & \frac{\uparrow}{0} & \frac{\uparrow}{1} & \frac{\uparrow}{2} & \frac{\uparrow}{3} \\ m_\ell & : & & & & & & & \end{array}}$$

$$\left. \begin{array}{l} S = \sum m_s = 6 \cdot \frac{1}{2} = 3 \\ L = \sum m_\ell = 3 + 2 + 1 + 0 + (-1) + (-2) = 3 \\ J = |L - S| = 0 \end{array} \right\} \implies \{S = 3, L = 3, J = 0\}$$

- v) L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans la configuration  $4f^{13} 5s^2 p^6$  a perdu les deux électrons  $6s^2$  ( $n = 6$  et  $\ell = 0$ ) et un électron  $4f$  ( $n = 4$  et  $\ell = 3$ ) par rapport à l'atome d'Ytterbium  $\text{Yb}^0$  ( $6s^2 4f^{14} 5s^2 p^6$ ). Donc sa dernière couche électronique est l'orbitale  $4f$  c'est-à-dire de moment cinétique orbital  $\ell = 3$  :

$$\boxed{\text{Yn}^{3+} \text{ dans la configuration } 4f^{13} \implies \text{orbitale } 4f : \begin{array}{ccccccccc} m_s & : & \frac{\uparrow}{-3} & \frac{\uparrow\downarrow}{-2} & \frac{\uparrow\downarrow}{-1} & \frac{\uparrow\downarrow}{0} & \frac{\uparrow\downarrow}{1} & \frac{\uparrow\downarrow}{2} & \frac{\uparrow\downarrow}{3} \\ m_\ell & : & & & & & & & \end{array}}$$

$$\left. \begin{array}{l} S = \sum m_s = 7 \cdot \frac{1}{2} + 6 \cdot (-\frac{1}{2}) = \frac{1}{2} \\ L = \sum m_\ell = 3 \\ J = |L + S| = \frac{7}{2} \end{array} \right\} \implies \{S = \frac{1}{2}, L = 3, J = \frac{7}{2}\}$$

- vi) L'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans la configuration  $4f^8 5s^2 p^6$  a perdu les deux électrons  $6s^2$  ( $n = 6$  et  $\ell = 0$ ) et un électron  $4f$  ( $n = 4$  et  $\ell = 3$ ) par rapport à l'atome de Terbium  $\text{Tb}^0$  ( $6s^2 4f^9 5s^2 p^6$ ). Donc sa dernière couche électronique est l'orbitale  $4f$  c'est-à-dire de moment cinétique orbital  $\ell = 3$  :

$$\boxed{\text{Tb}^{3+} \text{ dans la configuration } 4f^8 \implies \text{orbitale } 4f : \begin{array}{ccccccccc} m_s & : & \frac{\uparrow}{-3} & \frac{\uparrow}{-2} & \frac{\uparrow}{-1} & \frac{\uparrow}{0} & \frac{\uparrow}{1} & \frac{\uparrow}{2} & \frac{\uparrow\downarrow}{3} \\ m_\ell & : & & & & & & & \end{array}}$$

$$\left. \begin{array}{l} S = \sum m_s = 7 \cdot \frac{1}{2} + \cdot (-\frac{1}{2}) = 3 \\ L = \sum m_\ell = 3 \\ J = |L + S| = 6 \end{array} \right\} \implies \{S = 3, L = 3, J = 6\}$$

- b) Considérons d'abord la transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  de  $\text{Nd}^{3+}$ . Le niveau fondamental correspond à  $\{S = \frac{3}{2}, L = 6, J = \frac{9}{2}\}$  et sa configuration a été donnée en a-iii. Une configuration possible pour l'état excité  $\{S = \frac{3}{2}, L = 3, J = |L - S| = \frac{3}{2}\}$  est

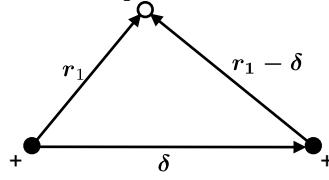
$$\begin{array}{ccccccccc} m_s & : & \frac{\uparrow}{-3} & \frac{\uparrow}{-2} & \frac{\uparrow}{-1} & \frac{\uparrow}{0} & \frac{\uparrow}{1} & \frac{\uparrow}{2} & \frac{\uparrow}{3} \\ m_\ell & : & & & & & & & \end{array}$$

- Considérons maintenant la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  de  $\text{Eu}^{3+}$ . Le fondamental correspond à  $\{S = 3, L = 3, J = 0\}$  et sa configuration a été donnée en a-iv. Une configuration possible pour l'état excité  $\{S = 2, L = 2, J = |L - S| = 0\}$  est

$$\begin{array}{ccccccccc} m_s & : & \frac{\downarrow}{-3} & \frac{\downarrow}{-2} & \frac{\uparrow}{-1} & \frac{\uparrow}{0} & \frac{\uparrow}{1} & \frac{\uparrow}{2} & \frac{\uparrow}{3} \\ m_\ell & : & & & & & & & \end{array}$$

## 2 Molécule H<sub>2</sub> : approximation de Heitler-London

Situons d'abord les particules dans un référentiel. Fixons le proton de gauche à l'origine, le proton droit à la position  $\delta$ , et le premier électron en  $\mathbf{r}_1$  (cf. figure ci-dessous). On définit la position  $\mathbf{r}_2$  du deuxième électron de façon similaire.



On remarque que la fonction d'onde du premier électron associé au proton de gauche ne dépend que de la coordonnée radiale, soit  $\langle \mathbf{r}_1 | g \rangle = \varphi_g(\mathbf{r}_1) = \varphi_g(r_1)$ . De la même façon, la fonction d'onde du premier électron associé au proton de droite peut s'écrire comme  $\varphi_d(\mathbf{r}_1) = \varphi_d(|\mathbf{r}_1 - \delta|)$ .

a) Pour  $E_s$ , on trouve

$$\begin{aligned}
 E_s = -\langle g | H_1 | g \rangle &= -\langle g | \underbrace{\left( \int d^3 r_1 |\mathbf{r}_1\rangle \langle \mathbf{r}_1| \right)}_{=\mathbb{I}} H_1 | g \rangle \\
 &= - \int d^3 r_1 \underbrace{\langle g | \mathbf{r}_1 \rangle}_{=\varphi_g^*(\mathbf{r}_1)} \langle \mathbf{r}_1 | H_1 | g \rangle \\
 &= - \int d^3 r_1 \underbrace{\varphi_g^*(r_1)}_{\in \mathbb{R}^*} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \delta|} \right] \underbrace{\langle \mathbf{r}_1 | g \rangle}_{\varphi_g(r_1)} \\
 &= - \int d^3 r_1 \varphi_g(r_1) \underbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_1} \right]}_{=-E_I \varphi_g(r_1)} \varphi_g(r_1) + e^2 \int d^3 r_1 \underbrace{\frac{\varphi_g^2(r_1)}{|\mathbf{r}_1 - \delta|}}_{=\Delta E_I > 0} \\
 &= E_I \underbrace{\int d^3 r_1 \varphi_g^2(r_1)}_{=1} + \Delta E_I \\
 &= E_I + \Delta E_I > 0
 \end{aligned}$$

où  $-E_I = -13,6$  eV est l'énergie du fondamental d'un atome isolé.  $\Delta E_I$  est la modification de l'énergie de l'état  $|g\rangle$  causé par le potentiel de l'atome voisin. En effet, l'énergie d'un électron dans l'état  $|g\rangle$  est  $-E_I - \Delta E_I$  et est donc inférieure à celle d'un atome isolé. Cet effet favorise la formation de l'orbitale.

De la même façon :

$$\begin{aligned}
E_b = -\langle g|H_1|d\rangle &= - \int d^3r_1 \varphi_g(r_1) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\delta}|} \right] \varphi_d(|\mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\delta}|) \\
&= - \int d^3r_1 \varphi_g(r_1) \underbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\delta}|} \right]}_{=-E_I \varphi_d(|\mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\delta}|)} \varphi_d(|\mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\delta}|) \\
&\quad + e^2 \underbrace{\int d^3r_1 \frac{\varphi_g(r_1) \varphi_d(|\mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\delta}|)}{r}}_{>0} \\
&= E_I \underbrace{\int d^3r_1 \varphi_g(r_1) \varphi_d(|\mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\delta}|)}_{=\langle g|d\rangle=w>0} + e^2 \int d^3r_1 \frac{\varphi_g(r_1) \varphi_d(|\mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\delta}|)}{r} \\
&= E_I w + e^2 \int d^3r_1 \frac{\varphi_g(r_1) \varphi_d(|\mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\delta}|)}{r} > 0
\end{aligned}$$

Ici,  $0 < w < 1$  est le recouvrement (non-nul) des deux orbitales. Ce recouvrement est supérieur à 0 mais inférieur à 1 car il correspond au produit scalaire de deux fonctions d'onde normalisées, positives mais non-orthogonales.  $E_b$  correspond à la correction à l'énergie causée par le recouvrement des orbitales  $\varphi_g$  et  $\varphi_d$  dans le cas précis où l'électron est partagé par les deux protons. Ainsi,  $E_b \rightarrow 0$  pour  $\delta \rightarrow \infty$ .

Calculons maintenant  $W_H$  :

$$W_H = \langle gd|W|gd\rangle = e^2 \iint d^3r_1 d^3r_2 \varphi_g^2(r_1) \varphi_d^2(|\mathbf{r}_2 - \boldsymbol{\delta}|) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} > 0$$

Ce terme correspond à l'énergie potentielle associée à la répulsion électrostatique entre les deux électrons. On peut réécrire l'expression comme

$$W_H = \int d^3r_1 e \varphi_g^2(r_1) V_H(\mathbf{r}_1), \quad \text{où } V_H(\mathbf{r}_1) = \int d^3r_2 \frac{e \varphi_d(|\mathbf{r}_2 - \boldsymbol{\delta}|)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

Écrit ainsi, on voit que  $e \varphi_g^2(r_1)$  est la densité de charge dans l'élément de volume  $d^3r_1$ , et  $V_H(\mathbf{r}_1)$  est le potentiel créé par le deuxième électron en  $\mathbf{r}_1$ .

Finalement, calculons  $W_x$  :

$$W_x = \langle gd|W|dg\rangle = e^2 \iint d^3r_1 d^3r_2 \varphi_g(r_1) \varphi_d(|\mathbf{r}_2 - \boldsymbol{\delta}|) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_d(|\mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\delta}|) \varphi_g(r_2) > 0.$$

Ce terme est une contribution associée à la répulsion coulombienne dont l'origine est purement quantique. Il fait intervenir l'échange entre les deux électrons, et est pour cette raison nommé «terme d'échange».

**b)** Lorsque les deux électrons sont indiscernables, la fonction d'onde globale doit être antisymétrique sous l'échange des états des électrons individuels. Ainsi, si la partie «spin» est antisymétrique, il faut que la partie «spatiale» soit symétrique. C'est le cas de  $|\psi_{0,0}\rangle$ , qui est la seule possibilité car les états  $|gg\rangle$  et  $|dd\rangle$  sont exclus. Autrement, si la partie «spin» est symétrique, alors la partie spatiale est antisymétrique, ce qui est satisfait par  $|\psi_{1,0}\rangle$  et  $|\psi_{1,\pm 1}\rangle$  uniquement. Ces trois fonctions sont nécessairement dégénérées en énergie car l'Hamiltonien dépend des coordonnées spatiales mais pas des spins.

c) On veut calculer  $E_{0,0} = \frac{\langle \psi_{0,0} | H | \psi_{0,0} \rangle}{\langle \psi_{0,0} | \psi_{0,0} \rangle}$ . Le numérateur est donné par

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{0,0} | H | \psi_{0,0} \rangle &= (\langle gd | + \langle dg |) H (|gd\rangle + |dg\rangle) \\
&= \langle g | H_1 | g \rangle \underbrace{\langle d | d \rangle}_{=1} + \langle g | H_1 | d \rangle \underbrace{\langle d | g \rangle}_{=w} \\
&\quad + \langle d | H_1 | g \rangle \underbrace{\langle g | d \rangle}_{=w} + \langle d | H_1 | d \rangle \underbrace{\langle g | g \rangle}_{=1} \\
&\quad + \text{mêmes termes pour } H_2 \\
&\quad + \langle gd | W | gd \rangle + \langle gd | W | dg \rangle \\
&\quad + \langle dg | W | gd \rangle + \langle dg | W | dg \rangle \\
&= -4E_s - 4wE_b + 2W_H + 2W_x.
\end{aligned}$$

Le dénominateur est

$$\langle \psi_{0,0} | \psi_{0,0} \rangle = (\langle gd | + \langle dg |)(|gd\rangle + |dg\rangle) = 2(1 + w^2).$$

Ainsi :

$$E_{0,0} = \frac{1}{1 + w^2} (-2E_s - 2wE_b + W_H + W_x).$$

Le terme de recouvrement  $2wE_b$  favorise la formation de l'orbitale, tandis que la répulsion et le terme de répulsion  $W_H$  et le terme d'échange  $W_x$  la défavorise. De la même façon, on trouve que

$$E_{1,0} = \frac{1}{1 - w^2} (-2E_s + 2wE_b + W_H - W_x).$$

Ici, seul le terme d'échange favorise l'orbitale.

Dans la limite  $w \rightarrow 0$ , où le recouvrement est négligeable, on trouve que  $E_{0,0} - E_{1,0} = 2W_x > 0$ , et donc que  $|\psi_{1,0}\rangle$  a une énergie plus basse.

Si le spin du fondamental est nul, alors on a nécessairement que  $E_{0,0} < E_{1,0}$ , et donc

$$(1 - w^2)(-2E_s - 2wE_b + W_H + W_x) < (1 + w^2)(-2E_s + 2wE_b + W_H - W_x),$$

soit

$$2wE_b - W_x > w^2(2E_s - W_H).$$

### 3 Approche “tight-binding” de la molécule de benzène

**a) Hybridisation des électrons par paires** Dans la base des états  $\{|2\rangle = (1, 0)^T, |3\rangle = (0, 1)^T\}$ , l'Hamiltonien de tight-binding à deux sites prend la forme matricielle suivante :

$$\mathcal{H}_2 = -t |2\rangle\langle 3| - t |3\rangle\langle 2| = \begin{pmatrix} 0 & -t \\ -t & 0 \end{pmatrix} = -t\sigma_x \quad (1)$$

Les valeurs propres de  $\sigma_x$  sont  $\pm 1$  avec les vecteurs propres  $|\varphi_{\pm}\rangle = (|2\rangle \pm |3\rangle)/\sqrt{2}$ , et donc celle de  $\mathcal{H}_2$  sont  $\mp t$  associées à  $|\varphi_{\pm}\rangle$ . L'état  $|\varphi_{+}\rangle$  a l'énergie la plus basse et correspond au fondamental.

Si chaque atome de carbone met un électron à disposition pour un tel couplage par paires d'électrons, pour chaque paire les deux électrons se placent sur l'état fondamental avec deux spins opposés  $\uparrow\downarrow$  pour satisfaire au principe de Pauli, et donc l'énergie totale du couplage des trois paires d'électrons dans l'état fondamental est donnée par :

$$E_{\text{total}}^{(3 \text{ dimères})} = 3 \cdot 2 \cdot (-t) = -6t \quad (2)$$

**b) Electrons délocalisés sur tout l'anneau** Dans la base des états  $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle, |5\rangle, |6\rangle\}$ , l'Hamiltonien de tight-binding à six sites prend la forme matricielle suivante :

$$\mathcal{H}_6 = -t \sum_{j=1}^6 \left( \underbrace{|j\rangle\langle j+1|}_{\text{saut de } j+1 \rightarrow j} + \underbrace{|j+1\rangle\langle j|}_{\text{saut de } j \rightarrow j+1} \right) = \begin{pmatrix} 0 & -t & 0 & 0 & 0 & -t \\ -t & 0 & -t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t & 0 & -t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t & 0 & -t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t & 0 & -t \\ -t & 0 & 0 & 0 & -t & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

	$\langle 1  $	$\langle 2  $	$\langle 3  $	$\langle 4  $	$\langle 5  $	$\langle 6  $
avec	$ 1\rangle$	0	$-t$	0	0	$-t$
	$ 2\rangle$	$-t$	0	$-t$	0	0
	$ 3\rangle$	0	$-t$	0	$-t$	0
	$ 4\rangle$	0	0	$-t$	0	$-t$
	$ 5\rangle$	0	0	0	$-t$	0
	$ 6\rangle$	$-t$	0	0	$-t$	0

et plus généralement pour  $N$  sites, on obtient une matrice  $N \times N$  avec une diagonale de 0 entourée de diagonales  $-t$  et des coefficients nuls à l'exception des deux coins de la matrices (à cause de la condition de bord périodique).

On peut diagonaliser cette matrice pour trouver ses valeurs et ses vecteurs propres, en utilisant les symétries de la matrice, ou on peut plus aisément passer dans l'espace de Fourier discret et la base des  $\{|k\rangle\}$ . Soit  $N$ , le nombre de sites, on a

$$|j\rangle = \sum_{k=1}^N |k\rangle\langle k|j\rangle = C \sum_{k=1}^N e^{ikj}|k\rangle \quad \text{et} \quad \langle j| = C \sum_{k=1}^N e^{-ikj}\langle k| \quad (4)$$

Comme la base  $\{|k\rangle\}$  doit être orthonormée, elle doit satisfaire à la relation de fermeture, ce qui nous permet de déterminer la valeur de  $C$  :

$$\sum_{k=1}^N |k\rangle\langle k| = 1.$$

En multipliant à gauche par  $\langle j|$  et à droite par  $|j\rangle$ , on trouve  $\sum_{k=1}^N \langle j|k\rangle\langle k|j\rangle = |C|^2 \sum_{k=1}^N (1) = |C|^2 N = 1$ . En prenant  $C$  réel, on trouve  $C = 1/\sqrt{N}$ .

La condition de bord périodique  $|N+1\rangle = |1\rangle$  n'autorise que  $N$  valeurs discrètes pour le nombre d'onde  $k$  :

$$|N+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik(N+1)}|k\rangle \stackrel{[N+1=|1\rangle]}{=} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik}|k\rangle = |1\rangle \quad \Rightarrow \quad \boxed{e^{ikN} = 1} \quad (5)$$

donc  $kN = 2\pi n$  avec  $n \in \{0, \dots, N-1\}$  ou  $n \in \{0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2}\}$ .

On peut à présent reformuler l'Hamiltonien dans la base des  $\{|k\rangle\}$  (sous-entendu  $\{|k_n = 2\pi n/N\rangle\}$ )

avec  $n \in \{0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2}\}$  :

$$\begin{aligned}
H_N &= -t \sum_{j=1}^N (|j\rangle\langle j+1| + |j+1\rangle\langle j|) \\
&= -t \sum_{j=1}^N \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\tilde{k}} e^{-i\tilde{k}j} |\tilde{k}\rangle \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik(j+1)} \langle k| + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\tilde{k}} e^{-i\tilde{k}(j+1)} |\tilde{k}\rangle \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikj} \langle k| \right) \\
&= -t \frac{1}{N} \sum_{k,\tilde{k}} |\tilde{k}\rangle\langle k| \sum_j \left( e^{i(\tilde{k}-k)j} \cdot e^{i\tilde{k}} + e^{-i(\tilde{k}-k)j} \cdot e^{-i\tilde{k}} \right) \\
&= -t \frac{1}{N} \sum_{k,\tilde{k}} |\tilde{k}\rangle\langle k| \left( \underbrace{e^{i\tilde{k}} \sum_j e^{i(\tilde{k}-k)j}}_{N\delta_{k\tilde{k}}} + \underbrace{e^{-i\tilde{k}} \sum_j e^{-i(\tilde{k}-k)j}}_{N\delta_{k\tilde{k}}} \right) \\
&= -t \frac{1}{N} \sum_{k,\tilde{k}} |\tilde{k}\rangle\langle k| \cdot N\delta_{k\tilde{k}} \cdot (e^{ik} + e^{-i\tilde{k}}) = \sum_k (-2t \cos(k)) \cdot |k\rangle\langle k| \equiv \sum_k E(k) \cdot |k\rangle\langle k|
\end{aligned} \tag{6}$$

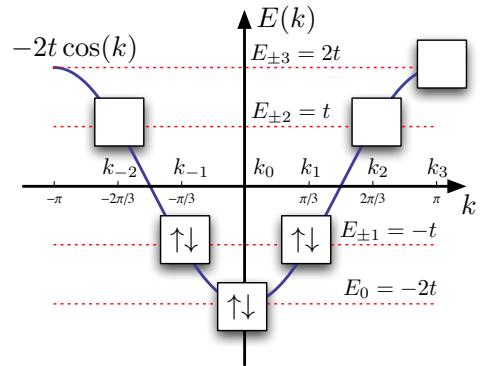
On a utilisé  $\sum_{j=1}^N e^{i(k-\tilde{k})j} = N \cdot \delta_{k\tilde{k}}$ , puisque si  $k = \tilde{k}$  on a  $\sum_{j=1}^N e^{i(k-\tilde{k})j} = \sum_{j=1}^N e^0 = N$  tandis que si  $k \neq \tilde{k}$  on a par la série géométrique  $\sum_{j=1}^N e^{i(k-\tilde{k})j} = \sum_{j=1}^N (e^{i(k-\tilde{k})})^j = \frac{1-e^{i(k-\tilde{k})N}}{1-e^{i(k-\tilde{k})}} = \frac{1-e^{2\pi i}}{1-e^{i(k-\tilde{k})}} = 0$ .

On a donc la relation de dispersion  $E(k) = -2t \cos(k)$ , et les niveaux d'énergie propres sont donnés par :

$$E_n \equiv E(k_n) = -2t \cos\left(\frac{2\pi n}{N}\right) \quad \text{avec } n \in \left\{0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2}\right\} \tag{7}$$

Pour obtenir l'état fondamental correspondant aux six électrons délocalisés de l'anneau benzénique ( $N = 6$ ), on place deux électrons au niveau  $E_0 = -2t$ , deux électrons en  $E_1 = -t$  et deux électrons en  $E_{-1} = -t$ , ce qui donne au final :

$$E_{\text{total}}^{(\text{anneau})} = 2 \cdot (-2t) + 4 \cdot (-t) = -8t \tag{8}$$



On peut en conclure que la configuration où les six électrons sont délocalisés sur tout l'anneau benzénique correspond à une énergie plus basse que la configuration où ils ne sont pas couplés ( $E_{\text{fond}} = 0$ ), ou sont couplés deux par deux ( $E_{\text{fond}} = -6t$ ), et cela peut être mis en évidence à l'aide d'un modèle de type tight-binding minimal.