

Mécanique quantique II – Série 5

À rendre le 30 octobre 2012 – assistant : Félix Bussières (Pinchat 112)

Pour R-V: felix.bussieres@unige.ch ou 022 379 0527

Exercices à présenter: 1-b, 2-a

1 Règles de Hund

Les règles de Hund indiquent comment les électrons des couches électroniques externes d'un atome ou d'un ion se répartissent entre les différentes orbitales.

Celles-ci sont caractérisées essentiellement par trois nombres quantiques, comme dans le problème de l'atome d'hydrogène : le **numéro de la couche** n ($1, 2, 3, 4, \dots$) ; la projection m_ℓ du **moment cinétique orbital** ℓ ($m_\ell \in \{-\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell\}$), avec la notation “ s ” pour $\ell = 0$, “ p ” pour $\ell = 1$, “ d ” pour $\ell = 2$ et “ f ” pour $\ell = 3$; et enfin le **spin** $\pm 1/2$.

a) Pour chacun des exemples suivants, identifiez quels sont les électrons qui manquent à l'ion par rapport à l'élément neutre (dont la configuration est systématiquement donnée dans la parenthèse). Appliquez ensuite les règles de Hund pour déterminer la répartition des électrons de la dernière couche (représentez-la schématiquement en incluant le spin dans votre représentation), et déduisez-en les valeurs des moments cinétiques S , L et J (*décomposez les étapes du raisonnement en appliquant les règles !*).

- i) Ce³⁺ dans la configuration $4f^1 5s^2 p^6$ (Cérium Ce⁰ : $6s^2 4f^2 5s^2 p^6$)
- ii) Pr³⁺ dans la configuration $4f^2 5s^2 p^6$ (Proséodyme Pr⁰ : $6s^2 4f^3 5s^2 p^6$)
- iii) Nd³⁺ dans la configuration $4f^3 5s^2 p^6$ (Néodyme Nd⁰ : $6s^2 4f^4 5s^2 p^6$)
- iv) Eu³⁺ dans la configuration $4f^6 5s^2 p^6$ (Europium Eu⁰ : $6s^2 4f^7 5s^2 p^6$)
- v) Yb³⁺ dans la configuration $4f^{13} 5s^2 p^6$ (Ytterbium Yb⁰ : $6s^2 4f^{14} 5s^2 p^6$)
- vi) Tb³⁺ dans la configuration $4f^8 5s^2 p^6$ (Terbium Tb⁰ : $6s^2 4f^8 5s^2 p^6 d^1$)

b) Les cristaux dopés avec des ions terre-rare ont plusieurs applications importantes en photonoïque. Par exemple, les cristaux YAG dopés avec des ions de néodyme triplement ionisés (Nd³⁺) sont utilisés abondamment comme milieu de gain optique pour les lasers commerciaux. Ils sont également utilisés dans des travaux de recherche du GAP-Optique pour créer des mémoires quantiques. Ces mémoires permettent de stocker des photons uniques tout en préservant leur état quantique, et ont des applications importantes en cryptographie quantique. Un autre ion utilisé pour cette même application est l'europium triplement ionisé (Eu³⁺).

Lorsqu'un photon est absorbé par un ion, il passe de son état fondamental vers un état excité. Dans le cas du Nd³⁺, cette transition est généralement $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ (à 883 nm). Pour l'ion Eu³⁺, c'est $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ (à 580 nm).

Pour ces deux transitions, donnez la configuration électronique (c'est-à-dire la répartition des électrons) du niveau de base et du niveau excité.

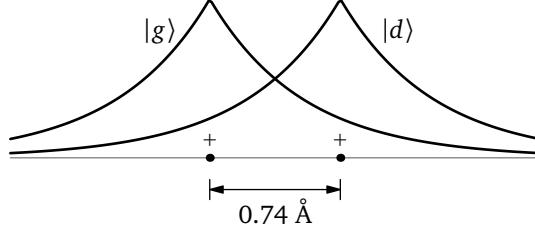
Remarque : La notation utilisée pour identifier les niveaux est $^{2S+1}L_J$. La convention pour L est

$L =$	0	1	2	3	4	5	6	...
Symbol	S	P	D	F	G	H	I	...

Ainsi, $^4I_{9/2}$ signifie $2S + 1 = 4$, $L = 6$ et $J = 9/2$, etc.

2 Molécule H₂ : approximation de Heitler-London

Dans la molécule d'Hydrogène H₂, la distance entre les deux protons est de 0.74 Å, de sorte que les orbitales 1s centrées sur les deux protons se recouvrent. Nous ignorons les orbitales *s*, *p*, *d*, ..., d'énergies plus élevées et admettons que les deux orbitales 1s forment une base de l'espace des états pour un électron, malgré le fait qu'elles ne sont pas orthogonales.



L'orbitale 1s centrée sur l'atome de gauche (resp. droite) est notée $|g\rangle$ (resp. $|d\rangle$). On notera $|gd\rangle$ l'état orbital à deux électrons obtenu en plaçant le premier électron dans l'orbitale $|g\rangle$ et le deuxième dans l'orbitale $|d\rangle$; en représentation position, $\langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | gd \rangle = \varphi_g(\mathbf{r}_1) \varphi_d(\mathbf{r}_2)$. De même, $|\uparrow\downarrow\rangle$ est l'état de spin obtenu en plaçant le premier électron dans l'état de spin up et le deuxième dans l'état de spin down. On néglige les états de type $|gg\rangle$ et $|dd\rangle$. L'Hamiltonien pour les deux électrons est

$$H = H_1 + H_2 + W, \quad H_{1,2} = \frac{P_{1,2}^2}{2m} + V(\mathbf{R}_{1,2}), \quad V(\mathbf{R}) = -\frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{|\mathbf{R} - \boldsymbol{\delta}|}, \quad W = \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}.$$

$V(\mathbf{r})$ est le potentiel des protons de position relative $\boldsymbol{\delta}$, W est la répulsion coulombienne entre les électrons et $e^2 = q^2/(4\pi\epsilon_0)$. On notera w le recouvrement des fonctions 1s : $\langle g|d \rangle = \langle d|g \rangle = w$, et

$$\begin{aligned} \langle g|H_{1,2}|g \rangle &= \langle d|H_{1,2}|d \rangle \equiv -E_s & \langle gd|W|gd \rangle &= W_H \\ \langle g|H_{1,2}|d \rangle &= \langle d|H_{1,2}|g \rangle \equiv -E_b & \langle gd|W|dg \rangle &= W_x. \end{aligned}$$

- a) Montrez que les énergies E_s , E_b , W_H et W_x sont toutes positives, et donnez-en une interprétation physique. On rappelle que la fonction 1s de l'Hydrogène est réelle et positive et que

$$\langle i|A|j \rangle = \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) A(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \text{ et } \langle ij|A|kl \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_k(\mathbf{r}_1) \varphi_l(\mathbf{r}_2).$$

- b) Expliquez pourquoi les fonctions d'onde

$$\begin{aligned} |\psi_{S=0, M=0} \rangle &= (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) (|gd\rangle + |dg\rangle) \\ |\psi_{S=1, M=1} \rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle (|gd\rangle - |dg\rangle) \\ |\psi_{S=1, M=0} \rangle &= (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) (|gd\rangle - |dg\rangle) \\ |\psi_{S=1, M=-1} \rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle (|gd\rangle - |dg\rangle) \end{aligned}$$

sont les seules possibles pour décrire l'état du système. (On a omis d'écrire les facteurs de normalisation). Expliquez pourquoi les trois états avec $S = 1$ sont dégénérés en énergie.

- c) Exprimez les énergies moyennes E_{00} et E_{10} dans les états $|\psi_{S=0, M=0}\rangle$ et $|\psi_{S=1, M=0}\rangle$, respectivement, en terme de w , E_s , E_b , W_H et W_x . Quel est l'état de plus basse énergie dans la limite $w \rightarrow 0$? Dans l'état fondamental de la molécule H₂ le spin total des électrons est zéro ; tirez-en une relation entre les paramètres w , E_s , E_b , W_H et W_x .

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

Cet exercice est facultatif, mais si vous le faites, il sera corrigé et les points seront accordés en bonus.

Le benzène est un composé organique contenant six atomes de carbone formant un hexagone, avec un atome d'hydrogène attaché à chaque extrémité (C_6H_6). Sur les quatre électrons de valence de chaque carbone, on peut donc considérer en première approximation qu'un électron permet la liaison à un atome d'hydrogène, et deux électrons sont partagés avec les deux atomes de carbone voisins. Il y a alors deux représentations schématiques possibles de cette molécule, cf. figure 1.

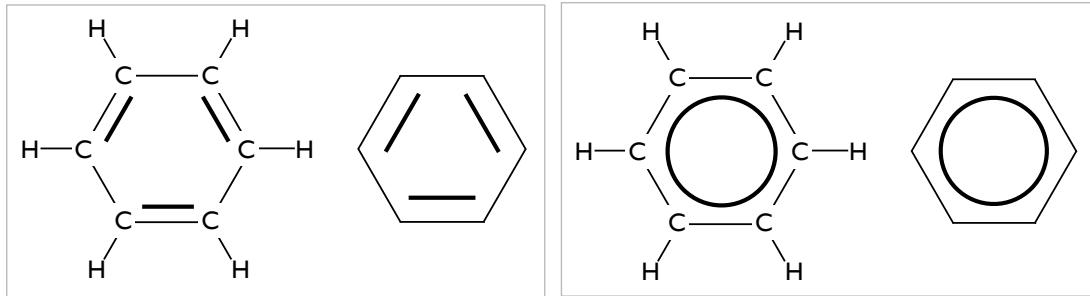


FIGURE 1 – *A gauche* : trois doubles liaisons. *A droite* : un anneau benzénique.

Dans le premier cas, on suppose que les orbitales électroniques s'hybrident deux par deux, formant trois dimères, tandis que dans le second cas on suppose que les électrons sont complètement délocalisés sur tout l'hexagone, formant un “anneau benzénique”.

Pour comparer l'énergie du niveau fondamental de ces deux configurations, on peut utiliser une approche dite de “tight-binding”, dans laquelle la molécule de benzène est décrite par un modèle simplifié de six sites formant un hexagone (de côté a), l'énergie d'un électron pour sauter d'un site à l'autre étant donnée par t (le “hopping term”, traduisant le recouvrement entre les orbitales de deux sites voisins).

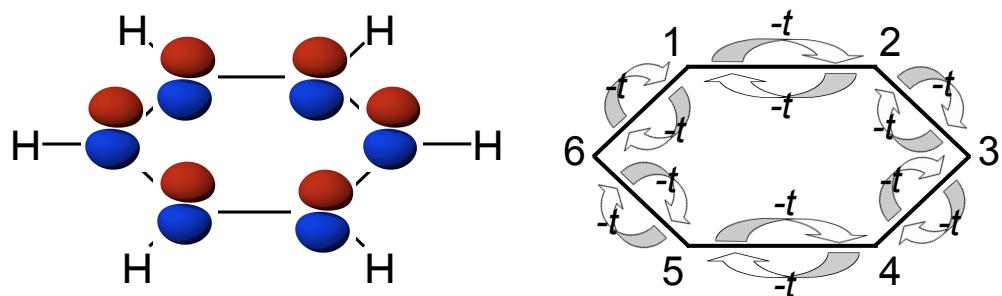


FIGURE 2 – *A gauche* : Orbitales p à hybrider entre les carbones. *A droite* : Simplification “tight-binding”.

a) Hybridisation des électrons par paires On considère tout d'abord le cas d'un électron confiné aux sites 2 ou 3 indiqués sur la figure 3. On définit la base des états $\{|2\rangle, |3\rangle\}$ avec $|j\rangle = |\text{un électron sur le site } j\rangle$. L'Hamiltonien tight-binding pour cet électron s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_2 = -t |2\rangle\langle 3| - t |3\rangle\langle 2| \quad (1)$$

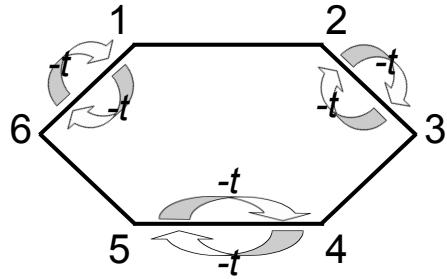


FIGURE 3 – Modèle “tight-binding” par paires de sites.

Exprimez \mathcal{H}_2 en notation matricielle, puis en fonction des matrices de Pauli. Trouvez ses états stationnaires (valeurs propres et états propres). Quelle est l'énergie de l'état fondamental d'un seul électron ? Si chaque atome de carbone (c'est-à-dire chaque site) met un électron à disposition, et que les sites sont couplés pair paires de la façon indiquée sur la fig. 3, quelle est l'énergie de l'état fondamental des six électrons ? (On considère que les électrons sont discernables par leur spin).

b) Electrons délocalisés sur tout l'anneau On considère à présent le cas à six sites (cf. figure 2), dans la base $\{|j\rangle\}$ avec $j \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$. L'Hamiltonien de tight-binding se généralise :

$$\mathcal{H}_6 = -t \sum_{j=1}^6 \left(\underbrace{|j\rangle\langle j+1|}_{\text{saut de } j+1 \rightarrow j} + \underbrace{|j+1\rangle\langle j|}_{\text{saut de } j \rightarrow j+1} \right) \quad (2)$$

avec la condition de bord périodique $|6+1\rangle = |1\rangle$.

Explicitez la représentation matricielle de \mathcal{H}_6 dans la base $\{|j\rangle\}$.

Ce système est invariant par translation sur le réseau, il peut donc être utile de travailler dans l'espace de Fourier (discret). Reformulez l'Hamiltonien sur la base des états $|k\rangle$ sous la forme :

$$\mathcal{H}_6 = \sum_k E(k) \cdot |k\rangle\langle k|. \quad (3)$$

Indication : les états discrets $\{|j\rangle\}$ s'expriment en fonction des ondes planes $|k\rangle$ à l'aide de la relation de fermeture $\sum_k |k\rangle\langle k| = 1$ selon $|j\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k|j\rangle$, où $\langle k|j\rangle = Ce^{ikj}$ et C est une constante de normalisation que vous devrez déterminer. Appliquez la condition de bord périodique pour obtenir les valeurs discrètes possibles de k .

La relation de dispersion $E(k)$ est une fonction continue, néanmoins seules des valeurs discrètes de k sont permises par la symétrie du problème. Quelles sont donc les énergies des états stationnaires de l'Hamiltonien \mathcal{H}_6 ? Quelle est l'énergie de l'état fondamental des six électrons ?

Comparez ce résultat à celui obtenu au paragraphe précédent ; que pouvez-vous en conclure ?