

# Quantum Chemistry

## Corrections 7B

1. Suppose one were to use a trial function of the form

$$\varphi(r) = c_1 e^{-\alpha r} + c_2 e^{-\beta r^2}$$

to carry out a variational calculation for the ground state of the hydrogen atom. Can you guess without doing any calculations what  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $\alpha$ , and  $E_{\min}$  will come out to be?

On sait de par le cours que la solution exacte de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est :

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

La solution exacte du problème fait partie de la famille des fonctions d'essai :  $\varphi = c_1 e^{-\alpha r} + c_2 e^{-\beta r^2}$ .

On obtiendra donc par la méthode variationnelle les valeurs des coefficients suivantes:

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad c_2 = 0 \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{1}{a_0}.$$

De plus, l'énergie calculée  $E_{\min}$  sera égale à l'énergie exacte  $E_1 = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$ .

2. Solve the problem given in exercise 3 using the variational principle using the trial functions given below, with  $c_1$  and  $c_2$  as variables:

a.  $\varphi(x) = c_1 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) + c_2 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi}{a} x\right)$

b.  $\varphi(x) = c_1 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) + c_2 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{3\pi}{a} x\right)$

- c. Compare and discuss the results of these calculations and those done using perturbation theory.

**a. et c.** L'hamiltonien de notre système (particule dans une boite de potentiel hauteur infini avec une marche) est le suivant :

$$H = KE + U$$

avec

$$KE = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$U(x) = \infty \quad x < 0, \quad x > a$$

$$\text{et} \quad = 0 \quad 0 \leq x \leq \frac{a}{2}$$

$$= b \quad \frac{a}{2} \leq x \leq a$$

Dans le principe variationnel, vous cherchez à approcher la valeur « vrai » de l'énergie d'un système, en utilisant une fonction d'onde test. L'énergie test sera toujours supérieure à l'énergie « vrai », mais sera d'autant plus proche de l'énergie « vrai » que la forme de votre fonction d'onde test est proche de la fonction d'onde « vrai » qui décrit le système étudié. Pour approcher l'énergie « vrai » du système, vous construisez une fonction d'onde test intuitivement, en effectuant une combinaison linéaire de plusieurs fonctions d'ondes simples. Vous donnez à chacune de ces fonctions simples un poids différent, que vous ne connaissez pas pour le moment et qui sont donc des variables que l'on note  $c_1 \dots c_n$ . En faisant varier le poids respectif des fonctions d'ondes simples de votre fonction test vous approcherez alors la valeur « vrai » de l'énergie du système, d'autant plus que votre combinaison linéaire de fonction d'onde simple ressemblera à la fonction d'onde « vrai » qui décrit le système.

La première fonction test est :

$$\phi(x) = c_1 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) + c_2 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi}{a} x\right)$$

Le principe variationnel nous dit que  $E_\phi > E_1$  où

$$E_\phi = \frac{\int_0^a \phi^* H \phi dx}{\int_0^a \phi^* \phi dx}$$

soit

$$E_\phi = \frac{\int_0^a \phi^* KE \phi dx + \int_{\frac{a}{2}}^a \phi^* KE \phi dx + \int_{\frac{a}{2}}^a \phi^* b \phi dx}{\int_0^a \phi^* \phi dx}$$

ce qui revient à calculer des intégrales du types:

$$\int_a^b \sin^2(\alpha x) dx = \left[ \frac{x}{2} \right]_a^b - \left[ \frac{\sin(2\alpha x)}{4\alpha} \right]_a^b$$

et

$$\int_a^b \sin(\alpha x) \sin(2\alpha x) = \frac{1}{2} \int_a^b (\cos(\alpha x) - \cos(3\alpha x))$$

On arrive finalement au résultat suivant:

$$E_\phi = \frac{\frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} \left( \frac{c_1^2}{2} + 2c_2^2 \right) + b \left( \frac{c_1^2}{2} + \frac{c_2^2}{2} - \frac{8}{3\pi} c_1 c_2 \right)}{c_1^2 + c_2^2} \quad (1)$$

Pour optimiser la fonction test on fait varier les poids  $c_1$  et  $c_2$  afin d'obtenir un minimum pour  $E_\phi$ , c'est-à-dire :

$$\frac{\partial E_\phi}{\partial c_1} = 0 \quad (2) \quad \text{et} \quad \frac{\partial E_\phi}{\partial c_2} = 0 \quad (3)$$

En appliquant (2) sur (1) on obtient :

$$\frac{\partial E_\phi}{\partial c_1} (c_1^2 + c_2^2) + 2E_\phi c_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} c_1 + b \left( c_1 - \frac{8}{3\pi} c_2 \right)$$

soit en réarrangeant:

$$c_1 \left( \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} + b - 2E_\phi \right) + c_2 \left( -\frac{8b}{3\pi} \right) = 0 \quad (4)$$

En appliquant (3) sur (1) on obtient :

$$\frac{\partial E_\phi}{\partial c_2} (c_1^2 + c_2^2) + 2E_\phi c_2 = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{ma^2} c_2 + b \left( c_2 - \frac{8}{3\pi} c_1 \right)$$

soit en réarrangeant:

$$c_1 \left( -\frac{8b}{3\pi} \right) + c_2 \left( \frac{4\pi^2 \hbar^2}{ma^2} + b - 2E_\phi \right) = 0 \quad (5)$$

Le système des deux équations (4) et (5) peut être résolu en utilisant le déterminant séculaire:

$$\begin{vmatrix} \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} + b - 2E_\phi & -\frac{8b}{3\pi} \\ -\frac{8b}{3\pi} & \frac{4\pi^2 \hbar^2}{ma^2} + b - 2E_\phi \end{vmatrix} = 0$$

ce qui revient à résoudre une équation du 2<sup>nd</sup> ordre en  $E_\phi$ , nous donnant deux racines, les estimations avec la méthode variationnelle de l'énergie du niveau fondamental  $E_\phi^- > E_1$  et du premier niveau excité  $E_\phi^+ > E_2$  de la particule dans la boîte avec une marche:

$$E_{\phi}^{\pm} = \frac{5}{4} \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} + \frac{b}{2} \pm \frac{\sqrt{256a^4b^2m^2 + 81\hbar^4\pi^6}}{12\pi ma^2}$$

Comparons ce résultat obtenu par la méthode variationnelle avec la fonction test a. avec le résultat que nous aurions obtenu avec la théorie de la perturbation au 1<sup>er</sup> ordre. Dans l'exercice 3 on avait calculé le terme perturbatif de 1<sup>er</sup> ordre, l'énergie du système dans son niveau fondamental était donc :

$$E_1^{PT(1)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \frac{b}{2}$$

La méthode variationnelle donnera une meilleure estimation de l'énergie du niveau fondamental que la théorie de la perturbation au 1<sup>er</sup> ordre si :  $E_{\phi}^- - E_1^{PT(1)} < 0$

c'est-à-dire quand

$$\frac{3}{4} \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} - \frac{\sqrt{256a^4b^2m^2 + 81\hbar^4\pi^6}}{12\pi ma^2} < 0$$

Soit

$$\frac{\sqrt{256a^4b^2m^2}}{12\pi ma^2} < 0$$

ce qui est vrai pour tout  $b > 0$  c'est-à-dire pour toute les hauteurs de marche dans le puits de potentiel.  
Avec la fonction test

$$\phi(x) = c_1 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) + c_2 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right),$$

on aura toujours une meilleure estimation de l'énergie du niveau fondamental de la particule dans une boîte contenant une marche avec la méthode variationnelle qu'avec la théorie de la perturbation au premier ordre.

**b. et c.** on essaye à présent la fonction test

$$\phi(x) = c_1 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) + c_2 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{3\pi}{a}x\right)$$

avec le principe variationnel

$$E_{\phi} = \frac{\int_0^a \phi^* H \phi dx}{\int_0^a \phi^* \phi dx}$$

ce qui nous donne

$$E_\phi = \frac{\frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} (c_1^2 + 9c_2^2)}{2(c_1^2 + c_2^2)} + \frac{b}{2} \quad (1)$$

On optimise la fonction test en faisant varier les poids  $c_1$  et  $c_2$  afin d'obtenir un minimum pour  $E_\phi$ , c'est-à-dire :

$$\frac{\partial E_\phi}{\partial c_1} = 0 \quad (2) \quad \text{et} \quad \frac{\partial E_\phi}{\partial c_2} = 0 \quad (3)$$

En appliquant (2) sur (1) on obtient:

$$2c_1 \left( \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} + b - 2E_\phi \right) = 0 \quad (4)$$

En appliquant (3) sur (1) on obtient:

$$2c_2 \left( \frac{9\pi^2 \hbar^2}{ma^2} + b - 2E_\phi \right) = 0 \quad (5)$$

ce qui nous donne directement les estimations des énergies du niveau fondamental et du premier niveau excité :

$$E_\phi^1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \frac{b}{2} \quad \text{et} \quad E_\phi^2 = \frac{9\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \frac{b}{2}$$

En calculant,

$$E_\phi^1 - E_1^{PT(1)} = 0,$$

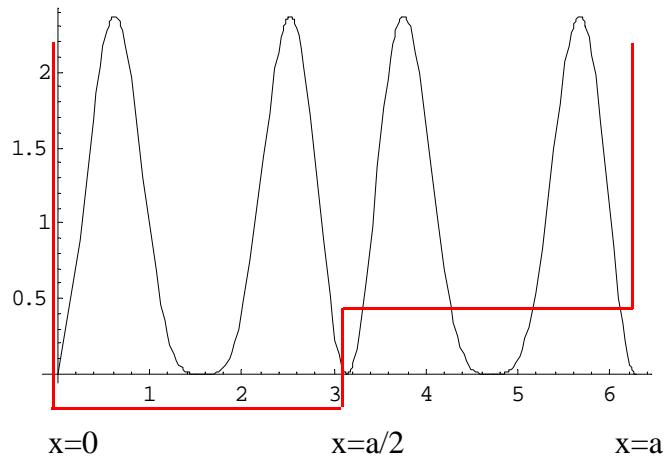
on voit bien que la méthode variationnelle avec la fonction test

$$\phi(x) = c_1 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) + c_2 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{3\pi}{a}x\right)$$

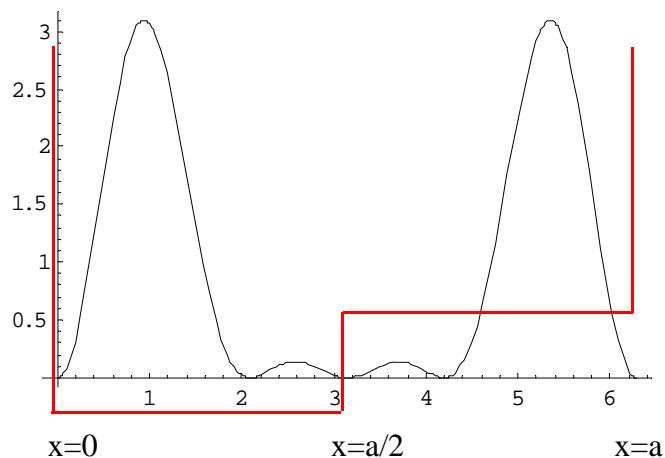
ne nous donne pas une meilleure estimation de l'énergie du niveau fondamental que si on avait utilisé la théorie de la perturbation au premier ordre.

Pour une bonne estimation de l'énergie avec le principe variationnel il est donc très important de choisir une fonction d'essai qui soit intuitivement proche de la fonction d'onde réelle.

Si on trace l'allure générale de la densité de probabilité de la seconde fonction test (en mettant un poids équivalent sur  $c_1$  et  $c_2$ ) on a :



Alors que la première fonction test donnerait :



La première fonction test possède une caractéristique que ne possède pas la deuxième fonction test, une densité de probabilité asymétrique sur les plateaux et plus faible aux alentours de la discontinuité de la marche. Si on veut construire une nouvelle fonction test encore meilleure, il faudra que cette nouvelle fonction présente ces caractéristiques.