



PHYSIQUE QUANTIQUE DU SOLIDE

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE – L3PFA

Devoir n°1 : Liaisons atomiques

Auteurs :
THEODON Léo

Date : 10 mars 2019

Table des matières

1	Exercice : Calcul d'énergie	3
1.1	Traitement perturbatif de l'interaction dipôle-dipôle	3
1.2	Calcul de la correction au premier ordre	4
1.3	Correction au deuxième ordre	6
2	Exercice : Modèle de London	6
2.1	Description de l'hamiltonien	6
2.2	Découplage de l'hamiltonien	7
3	Liaison entre atomes de Néon	9
3.1	Données du problème	9
3.2	Représentation des orbitales atomiques	9
4	Liaison entre atomes de Sodium	11
4.1	Données du problème	11
4.2	Représentation des orbitales atomiques	11
5	Annexes	13

1 Exercice : Calcul d'énergie

1.1 Traitement perturbatif de l'interaction dipôle-dipôle

Rappels et notations :

Le système de deux atomes d'hydrogène dans l'état 1s peut se décrire de manière quantique avec la décomposition suivante de l'hamiltonien :

$$H = H_0 + V_{dd} \quad (1)$$

où H_0 est l'hamiltonien d'un système de référence où les deux atomes α et β sont isolés (typiquement à une distance infinie l'un de l'autre) :

$$H_0 = H_{0,\alpha} + H_{0,\beta} \quad (2)$$

dont les états propres sont définis par

$$[H_{0,\alpha} + H_{0,\beta}]|\varphi_{n,l,m}^\alpha; \varphi_{n',l',m'}^\beta\rangle = [E_n + E_{n'}]|\varphi_{n,l,m}^\alpha; \varphi_{n',l',m'}^\beta\rangle \quad (3)$$

Dans cette dernière équation, on rappelle que l'état propre est défini par la juxtaposition

$$|\varphi_{n,l,m}^\alpha; \varphi_{n',l',m'}^\beta\rangle = |\varphi_{n,l,m}^\alpha\rangle |\varphi_{n',l',m'}^\beta\rangle \quad (4)$$

ce qui implique en particulier que $H_{0,\alpha}$ n'agit pas sur $|\varphi_{n',l',m'}^\beta\rangle$ et vice-versa. Par contre, on a bien :

$$H_{0,\alpha} |\varphi_{n,l,m}^\alpha\rangle = E_n |\varphi_{n,l,m}^\alpha\rangle \quad (5)$$

$$H_{0,\beta} |\varphi_{n',l',m'}^\beta\rangle = E_{n'} |\varphi_{n',l',m'}^\beta\rangle \quad (6)$$

On rappelle enfin l'expression de la perturbation de l'hamiltonien :

$$V_{dd} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} [X_{1,\alpha} X_{1,\beta} + X_{2,\alpha} X_{2,\beta} - 2X_{3,\alpha} X_{3,\beta}] \quad (7)$$

où R est la distance entre les deux atomes.

La correction au premier ordre $E_{1s,s}^{(1)}$ est nulle. En effet, on peut montrer que l'on a :

$$E_{1s,1s}^{(1)} = \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha; \varphi_{1,0,0}^\beta | V_{dd} | \varphi_{1,0,0}^\alpha; \varphi_{1,0,0}^\beta \rangle = 0 \quad (8)$$

1.2 Calcul de la correction au premier ordre

Démonstration :

En effet, on a :

$$\begin{aligned}
 E_{1s,s}^{(1)} &= \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha; \varphi_{1,0,0}^\beta | V_{dd} | \varphi_{1,0,0}^\alpha; \varphi_{1,0,0}^\beta \rangle \\
 &= \langle \varphi_{1,0,0}^\beta | \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | V_{dd} | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle | \varphi_{1,0,0}^\beta \rangle \\
 &= \langle \varphi_{1,0,0}^\beta | \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} [X_{1,\alpha}X_{1,\beta} + X_{2,\alpha}X_{2,\beta} - 2X_{3,\alpha}X_{3,\beta}] | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle | \varphi_{1,0,0}^\beta \rangle \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} \langle \varphi_{1,0,0}^\beta | \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | [X_{1,\alpha}X_{1,\beta} + X_{2,\alpha}X_{2,\beta} - 2X_{3,\alpha}X_{3,\beta}] | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle | \varphi_{1,0,0}^\beta \rangle
 \end{aligned}$$

Il nous faut alors évaluer les $\langle \varphi_{1,0,0}^\beta | \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | X_{j,\alpha}X_{j,\beta} | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle | \varphi_{1,0,0}^\beta \rangle$ pour $j = 1, 2, 3$. On peut alors remarquer que :

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_{1,0,0}^\beta | \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | X_{j,\alpha}X_{j,\beta} | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle | \varphi_{1,0,0}^\beta \rangle &= \langle \varphi_{1,0,0}^\beta | \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | X_{j,\alpha} | \varphi_{1,0,0}^\alpha X_{j,\beta} \rangle | \varphi_{1,0,0}^\beta \rangle \\
 &= \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | X_{j,\alpha} | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle \langle \varphi_{1,0,0}^\beta | X_{j,\beta} | \varphi_{1,0,0}^\beta \rangle
 \end{aligned}$$

Le problème se réduit donc à calculer les $\langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | X_{j,\alpha} | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle$ pour $j = 1, 2, 3$.

On rappelle l'expression de $|\varphi_{1,0,0}\rangle$ en coordonnées sphériques :

$$|\varphi_{1,0,0}(r)\rangle = 2\sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad (9)$$

où $a_0 \approx 0.53 \text{ \AA}$ est le rayon de Bohr.

On rappelle l'expression des coordonnées cartésiennes en coordonnées sphériques :

$$\begin{cases} x_1 = r \sin(\theta) \cos(\phi) \\ x_2 = r \sin(\theta) \sin(\phi) \\ x_3 = r \cos(\theta) \end{cases}$$

avec $r \in [0; +\infty[$, $\theta \in [0; \pi]$ et $\phi \in [0; 2\pi]$.

On rappelle également l'expression du Jacobien en coordonnées sphériques :

$$r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (10)$$

On peut à présent calculer les $\langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | X_{j,\alpha} | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle$ pour $j = 1, 2, 3$ en utilisant les résultats précédents :

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | X_{1,\alpha} | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle &= \int x_{1,\alpha} \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha(r) | \varphi_{1,0,0}^\alpha(r) \rangle r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\phi \\
 &= \int r \sin(\theta) \cos(\phi) |\varphi_{1,0,0}^\alpha(r)|^2 r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\phi \\
 &= \underbrace{\int_0^{2\pi} \cos(\phi) d\phi}_{=0} \int_0^\pi \sin^2(\theta) d\theta \int_0^{+\infty} r^3 |\varphi_{1,0,0}^\alpha(r)|^2 dr \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | X_{2,\alpha} | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle &= \int x_{2,\alpha} \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha(r) | \varphi_{1,0,0}^\alpha(r) \rangle r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\phi \\
 &= \int r \sin(\theta) \sin(\phi) |\varphi_{1,0,0}^\alpha(r)|^2 r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\phi \\
 &= \underbrace{\int_0^{2\pi} \sin(\phi) d\phi}_{=0} \int_0^\pi \sin^2(\theta) d\theta \int_0^{+\infty} r^3 |\varphi_{1,0,0}^\alpha(r)|^2 dr \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | X_{3,\alpha} | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle &= \int x_{3,\alpha} \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha(r) | \varphi_{1,0,0}^\alpha(r) \rangle r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\phi \\
 &= \int r \cos(\theta) |\varphi_{1,0,0}^\alpha(r)|^2 r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\phi \\
 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin(\theta) \cos(\theta) d\theta \int_0^{+\infty} r^3 |\varphi_{1,0,0}^\alpha(r)|^2 dr \\
 &= \int_0^{2\pi} d\phi \underbrace{\int_0^\pi \frac{1}{2} \sin(2\theta) d\theta}_{=0} \int_0^{+\infty} r^3 |\varphi_{1,0,0}^\alpha(r)|^2 dr \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

Les résultats étant identiques pour les $\langle \varphi_{1,0,0}^\beta | X_{j,\beta} | \varphi_{1,0,0}^\beta \rangle$, on peut alors écrire :

$$\langle \varphi_{1,0,0}^\gamma | X_{j,\gamma} | \varphi_{1,0,0}^\gamma \rangle = 0, \quad \forall \gamma = \alpha, \beta, \quad \forall j = 1, 2, 3. \quad (11)$$

On en déduit alors immédiatement le résultat souhaité, à savoir :

$$E_{1s,1s}^{(1)} = 0 \quad (12)$$

1.3 Correction au deuxième ordre

Pour aller un peu plus loin, on peut s'intéresser à la correction au second ordre. Sans entrer dans les détails, on peut montrer que l'on a l'inégalité suivante :

$$E_{1s,1s}^{(2)} \leq -\frac{4\hbar}{3m_e} \frac{6}{R^6} \left| \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | X_{1,\alpha}^2 | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle \right|^2 \quad (13)$$

Il peut alors être intéressant de montrer que l'on a $\langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | X_{1,\alpha}^2 | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle \neq 0$.

Démonstration :

En utilisant les résultats précédents, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | X_{1,\alpha}^2 | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle &= \int x_{1,\alpha}^2 \langle \varphi_{1,0,0}^\alpha(r) | \varphi_{1,0,0}^\alpha(r) \rangle r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\phi \\ &= \int (r \sin(\theta) \cos(\phi))^2 |\varphi_{1,0,0}^\alpha(r)|^2 r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\phi \\ &= \int_0^{2\pi} \cos^2(\phi) d\phi \int_0^\pi \sin^3(\theta) d\theta \int_0^{+\infty} r^4 |\varphi_{1,0,0}^\alpha(r)|^2 dr \\ &= \frac{1}{2} \times \frac{4}{3} \times \underbrace{\int_0^{+\infty} r^4 |\varphi_{1,0,0}^\alpha(r)|^2 dr}_{>0} > 0 \end{aligned}$$

Ainsi, on obtient bien le résultat souhaité, à savoir

$$\langle \varphi_{1,0,0}^\alpha | X_{1,\alpha}^2 | \varphi_{1,0,0}^\alpha \rangle \neq 0 \quad (14)$$

par positivité stricte de l'intégrale.

2 Exercice : Modèle de London

2.1 Description de l'hamiltonien

Le modèle de *LONDON* assimile l'interaction entre deux atomes neutres au couplage de deux oscillateurs de masses fictives M portant chacun une charge fictive q_f .

On peut alors écrire l'hamiltonien associé à ces deux oscillateurs (de constante de raideur $K = M\omega_A^2$) couplés par l'interaction dipolaire électrique en négligeant les effets dissipatifs :

$$H = \frac{p_\alpha \cdot p_\alpha}{2M} + \frac{1}{2}M\omega_A^2 r_\alpha \cdot r_\alpha - r_\beta \cdot \bar{T}_{dd}(R) \cdot r_\alpha + \frac{p_\beta \cdot p_\beta}{2M} + \frac{1}{2}M\omega_A^2 r_\beta \cdot r_\beta - r_\alpha \cdot \bar{T}_{dd}(R) \cdot r_\beta \quad (15)$$

où p_α et p_β sont les quantités de mouvement des oscillateurs α et β .

2.2 Découplage de l'hamiltonien

On se propose d'effectuer la transformation suivante afin d'obtenir une expression équivalente de l'hamiltonien à celle d'un système d'oscillateurs découplés :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_\alpha + r_\beta) \\ r_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_\alpha - r_\beta) \\ p_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\alpha + p_\beta) \\ p_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\alpha - p_\beta) \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} r_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_s + r_a) \\ r_\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_s - r_a) \\ p_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s + p_a) \\ p_\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s - p_a) \end{array} \right.$$

En remplaçant dans l'équation (15), on obtient :

$$\begin{aligned} H &= \frac{(p_s + p_a) \cdot (p_s + p_a)}{4M} + \frac{1}{4}M\omega_A^2 (r_s + r_a) \cdot (r_s + r_a) - \frac{1}{2}(r_s - r_a) \cdot \bar{T}_{dd}(R) \cdot (r_s + r_a) \\ &+ \frac{(p_s - p_a) \cdot (p_s - p_a)}{4M} + \frac{1}{4}M\omega_A^2 (r_s - r_a) \cdot (r_s - r_a) - \frac{1}{2}(r_s + r_a) \cdot \bar{T}_{dd}(R) \cdot (r_s - r_a) \\ &= 2 \times \left[\frac{p_s \cdot p_s}{4M} + \frac{1}{4}M\omega_A^2 r_s \cdot r_s - \frac{1}{2}r_s \cdot \bar{T}_{dd}(R) \cdot r_s + \frac{p_a \cdot p_a}{4M} + \frac{1}{4}M\omega_A^2 r_a \cdot r_a + \frac{1}{2}r_a \cdot \bar{T}_{dd}(R) \cdot r_a \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2}r_a \cdot \bar{T}_{dd}(R) \cdot r_s - \frac{1}{2}r_s \cdot \bar{T}_{dd}(R) \cdot r_a - \frac{1}{2}r_a \cdot \bar{T}_{dd}(R) \cdot r_s + \frac{1}{2}r_s \cdot \bar{T}_{dd}(R) \cdot r_a \right] \\ &+ 2 \times \frac{p_s \cdot p_a}{4M} - 2 \times \frac{p_s \cdot p_a}{4M} + 2 \times \frac{1}{4}M\omega_A^2 r_s \cdot r_a - 2 \times \frac{1}{4}M\omega_A^2 r_s \cdot r_a \\ &= \frac{p_a \cdot p_a}{2M} + \frac{1}{2}M\omega_A^2 r_a \cdot r_a + r_a \cdot \bar{T}_{dd}(R) \cdot r_a + \frac{p_s \cdot p_s}{2M} + \frac{1}{2}M\omega_A^2 r_s \cdot r_s - r_s \cdot \bar{T}_{dd}(R) \cdot r_s \end{aligned}$$

On obtient alors bien une expression équivalente à celle de l'hamiltonien de deux oscillateurs découplés

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{p_s \cdot p_s}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_A^2 r_s \cdot r_s - r_s \cdot \overline{T}_{dd}(R) \cdot r_s \\
 & + \frac{p_a \cdot p_a}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_A^2 r_a \cdot r_a + r_a \cdot \overline{T}_{dd}(R) \cdot r_a
 \end{aligned} \tag{16}$$

L'hamiltonien ainsi exprimé peut se diagonaliser plus simplement. On recherchera alors des valeurs propres pour les états propres symétriques s et anti-symétriques a . Il suffira ensuite d'effectuer la transformation inverse, sachant passer des coordonnées (a, s) aux coordonnées (α, β) , pour exprimer les solutions dans la base de départ.

3 Liaison entre atomes de Néon

3.1 Données du problème

La structure électronique de l'atome de Ne (Néon) est $1s^2 2s^2 2p^6$. On rappelle que le Néon est un gaz noble qui est donc particulièrement stable puisque sa couche de valence est remplie. De plus, on sait que la dépendance radiale des orbitales atomiques de nombre quantique $n = 2$ décroît de manière exponentielle à partir de 0.04 nm. On peut d'ores et déjà conjecturer le fait que la liaison entre atomes de Ne ne sera ni covalente, ni ionique, ni métallique, mais plutôt de Van der Waals. En effet, il est fort peu probable qu'il existe le moindre *overlap* significatif entre deux orbitales atomiques des couches de valence sachant que la distance entre deux noyaux d'atomes de Ne est 0.31 nm.

3.2 Représentation des orbitales atomiques

Nous allons nous intéresser au calcul de la densité de probabilité d'un électron de Hartree pour un électron situé dans la couche de valence d'un atome de Ne. On peut constater qu'il y a 8 électrons dans la couche de valence ($1s^2 2p^6$) donc on considèrera que la charge du noyaux est $+8q_e$ et on posera $Z = 8$ dans les expressions des fonctions d'onde radiales.

En ce qui concerne les nombres quantiques, on a $n = 2$ et $l = 1$ ce qui nous conduit à considérer la fonction d'onde radiale suivante :

$$R_{2,1}(r) = (1/24)^{1/2} (Z/a_0)^{3/2} (Zr/a_0) e^{-Zr/2a_0} \quad (17)$$

avec $a_0 \approx 0.53 \text{ \AA}$ le rayon de Bohr.

Nous allons donc calculer la densité de probabilité de trouver un électron dans l'état 2,1 en utilisant la formule (17) avec $Z = 8$ définie par

$$|R_{2,1}(r)|^2 r^2 dr \quad (18)$$

La figure 1 nous permet de visualiser les éventuels *overlaps* entre les densité de probabilité orbitales. On peut constater que les recouvrements sont inexistantes. Par conséquent, on en déduit que la nature de la liaison atomique pour les atomes de Ne espacés de 0.31 nm est de type liaison de Van der Waals.

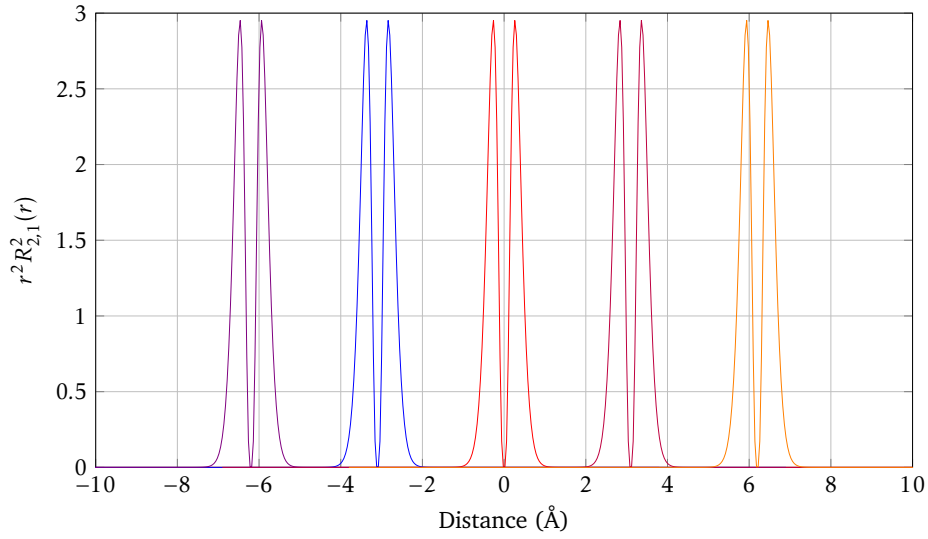


FIGURE 1: Densité de probabilité radiale non normalisée de trouver un électron dans l'état 2,1 pour des atomes de Néon espacés de 0.31 nm.

Pour aller plus loin, on peut calculer la densité de probabilité de trouver un électron dans l'état 2,0. Pour ce faire, il nous faut utiliser la fonction d'onde radiale suivante, toujours avec $Z = 8$:

$$R_{2,0}(r) = (1/2)^{1/2} (Z/a_0)^{3/2} (1 - Zr/2a_0) e^{-Zr/2a_0} \quad (19)$$

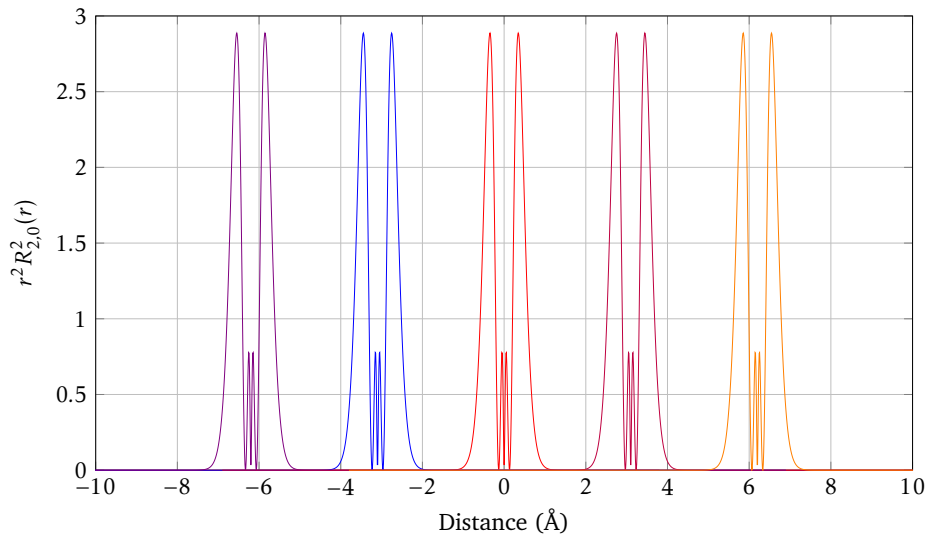


FIGURE 2: Densité de probabilité radiale non normalisée de trouver un électron dans l'état 2,0 pour des atomes de Néon espacés de 0.31 nm.

Fig. 2 : On constate que même dans l'état 2,0, l'overlap des électrons est inexistant. On peut donc affirmer qu'il n'existe aucun *overlap* pour les électrons de la couche de valence qui sont pourtant les électrons les plus éloignés du noyaux. Par conséquent, on peut affirmer une troisième fois que la nature de la liaison entre les atomes Ne est bien de type Van der Waals.

4 Liaison entre atomes de Sodium

4.1 Données du problème

La structure électronique de l'atome de Sodium (Na) est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. On rappelle que le Sodium est un métal qui est donc particulièrement enclin à *perdre* un électron afin de se rapprocher d'une structure électronique stable $1s^2 2s^2 2p^6$, celle du Néon. De plus, on sait que la dépendance radiale des orbitales atomiques de nombre quantique $n = 3$ décroît de manière exponentielle à partir de 0.2 nm. Sachant que la distance entre plus proches voisins est de 0.37 nm, on peut conjecturer que les liaisons au sein d'un cristal de Sodium seront de nature métalliques car les *overlaps* devraient être importants.

4.2 Représentation des orbitales atomiques

Nous allons encore une fois nous intéresser au calcul de la densité de probabilité d'un électron de Hartree pour un électron situé dans la couche de valence du Sodium, à savoir la couche 3s.

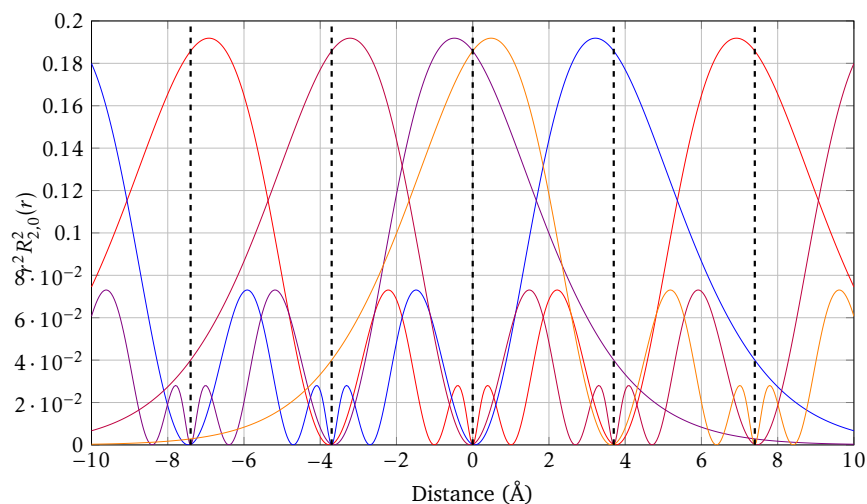


FIGURE 3: Densité de probabilité radiale non normalisée de trouver un électron dans l'état 3,0 pour des atomes de Sodium espacés de 0.37 nm. Les droites verticales en pointillé indiquent les positions des noyaux de chacun des atomes.

On considèrera alors que la charge du noyau est $+1q_e$ et on posera $Z = 1$ dans l'expression de la fonction d'onde radiale suivante :

$$R_{3,0}(r) = (4/27)^{1/2} (Z/a_0)^{3/2} (1 - 2Zr/3a_0 + 2Z^2r^2/27a_0^2) e^{-Zr/3a_0} \quad (20)$$

La figure 3 nous permet d'observer les densité de probabilité radiales pour les électrons de la couche de valence du Sodium. On peut constater que les recouvrements sont massifs et se propagent sur plusieurs atomes voisins. Ce comportement est caractéristique d'une liaison métallique. En effet, l'électron de la couche de valence du Sodium a une probabilité extrêmement importante de se trouver à proximité du noyau d'un autre atome de Sodium d'après notre modèle.

Conclusion

Dans les deux parties précédentes, nous avons pu étudier les liaisons atomiques dans un gaz de Néon et dans un cristal de Sodium. Sans surprise, nous avons pu constater que les liaisons entre atomes de Néon, un gaz noble et peu réactif, sont extrêmement faibles et de type Van der Waals. A l'inverse, nous avons pu également mettre en évidence le fait que les liaisons entre atomes de Sodium, un métal, sont de type métalliques, les recouvrements s'étendant sur plusieurs atomes. Les liaisons sont donc non seulement plus fortes que pour le Néon, mais les électrons de la couche de valence sont par conséquent bien plus libres et enclins à s'échapper. L'énergie d'ionisation du Sodium est donc également bien plus faible que celle du Néon.

Concernant le premier exercice, nous avons pu confirmer que les ΔX_i pour $i = 1, 2, 3$ étaient nuls pour les électrons situés dans la première couche électronique ($n = 1$) ce qui était attendu, étant donné que cette couche est sphérique. On aurait pu conclure par un argument de symétrie : il n'y a aucune direction préférentielle pour l'électron dans l'état fondamental. On aura pu également remarquer que les écart-types $(\Delta X_i^2)^{1/2}$ sont non-nuls, ce qui est là aussi prévisible, les électrons n'étant pas statiques, regroupés sur le noyau.

Enfin nous avons réalisé dans le deuxième exercice le découplage de l'hamiltonien décrivant un système de deux oscillateurs couplés par l'interaction dipolaire en utilisant les coordonnées symétriques et anti-symétriques ce qui permet de le diagonaliser de manière très simple, le système étant alors équivalent à six oscillateurs découplés.

5 Annexes

Afin de produire nos représentations graphiques des densités de probabilité orbitales, nous avons utilisé un petit script écrit sous [MATLAB](#). Nous le présentons ci-dessous.

Tout d'abord, nous avons défini deux fonctions nous permettant de calculer les densités de probabilité radiales en fonction de différents paramètres (dont Z).

```
function [R] = rad_2k(Z, r, k)
    a0 = 0.53;
    R1 = sqrt(1/24)*sqrt(Z/a0)*(Z/a0)
        *(Z*r/a0)*exp(-Z*r/(2*a0));
    R2 = sqrt(1/2)*sqrt(Z/a0)*(Z/a0)
        *(1-Z*r/(2*a0))*exp(-Z*r/(2*a0));
    R1 = r*r*R1*R1;
    R2 = r*r*R2*R2;
    if(k==1)
        R = R1;
    else
        R = R2;
    end
end
```

La fonction *rad_2k* permet de calculer la densité de probabilité radiale pour des électrons dans l'état $2, k$ quand la fonction *rad_30* effectue la même opération pour des électrons dans l'état $3, 0$.

```
function [R] = rad_30(Z, r)
    a0 = 0.53;
    R = sqrt(4/27)*sqrt(Z/a0)*(Z/a0)*
        (1-2*Z*r/(3*a0)+2*Z*Z*r*r/(27*a0*a0))*exp(-Z*r/(3*a0));
    R = r*r*R*R;
end
```

Le reste du programme est très classique étant donné qu'il s'agit simplement d'appliquer ces deux fonctions avec les paramètres souhaités et d'exporter les données dans un fichier de donnée.

On définira une constante N correspondant à l'échantillonnage des courbes.

```
N = 500;
Z1 = 8;
Z2 = 1;

X1 = linspace(-10,10,N);
X2 = X1 + 3.1;
X3 = X2 + 3.1;
X4 = X1 - 3.1;
X5 = X4 - 3.1;

for i=1:N
    Y1(i) = rad_21(Z1,abs(X1(i)),1);
    Y2(i) = rad_21(Z1,abs(X2(i)),1);
    Y3(i) = rad_21(Z1,abs(X3(i)),1);
    Y4(i) = rad_21(Z1,abs(X4(i)),1);
    Y5(i) = rad_21(Z1,abs(X5(i)),1);
end

%plot(X1,Y1,X1,Y2,X1,Y3,X1,Y4,X1,Y5);

fileID = fopen('rad_21_0.txt','wt');
fprintf(fileID,'X \t Y1 \t Y2 \t Y3 \t Y4 \t Y5 \n');
formatSpec = '%f \t %f \t %f \t %f \t %f \t %f \n';
for i = 1:N
    fprintf(fileID,formatSpec,X1(i),
        Y1(i),Y2(i),Y3(i),Y4(i),Y5(i));
end
fclose(fileID);

X_1 = linspace(-10,10,N);
X_2 = X_1 + 3.7;
X_3 = X_2 + 3.7;
X_4 = X_1 - 3.7;
X_5 = X_4 - 3.7;

for i=1:N
    Y_1(i) = rad_30(Z2,abs(X_1(i)));
    Y_2(i) = rad_30(Z2,abs(X_2(i)));
    Y_3(i) = rad_30(Z2,abs(X_3(i)));
    Y_4(i) = rad_30(Z2,abs(X_4(i)));
    Y_5(i) = rad_30(Z2,abs(X_5(i)));
end
```

```
fileID = fopen('rad_30.txt','wt');
fprintf(fileID,'X \t Y_1 \t Y_2 \t Y_3 \t Y_4 \t Y_5 \n');
formatSpec = '%f \t %f \t %f \t %f \t %f \t %f \n';
for i = 1:N
    fprintf(fileID,formatSpec,
            X_1(i),Y_1(i),Y_2(i),Y_3(i),Y_4(i),Y_5(i));
end
fclose(fileID);

%plot(X_1,Y_1,X_1,Y_2,X_1,Y_3,X_1,Y_4,X_1,Y_5);
```

Le script est très *straight-forward*, voir *quick and dirty*. Néanmoins, il a l'avantage de fonctionner et de produire le résultat escompté. On pourrait lui donner un peu plus de structure et produire le fichier de donnée de manière générique. Il serait bienvenu de réaliser ces opérations si le programme était porté sur un autre langage, en particulier FORTRAN. Enfin, on notera qu'il est possible d'afficher directement les courbes à l'aide des instructions *plot* en commentaire.