

Université de Strasbourg

L3 – 1<sup>er</sup> semestre

**Travaux dirigés de mécanique quantique pour la chimie**

Emmanuel Fromager

## *Introduction et mode d'emploi*

Ce recueil d'exercices a été rédigé pour vous permettre de “pratiquer” la mécanique quantique. Un des objectifs des séances de travaux dirigés (TDs) est de vous familiariser avec le formalisme mathématique de la mécanique quantique et de connecter ce dernier à des notions physiques (ou chimiques).

La totalité des exercices ne pourra être traitée au tableau pendant les séances de TDs. Nous ne pouvons que vous encourager à résoudre un maximum d'exercices. Les solutions de tous les exercices sont disponibles en ligne :

<https://lcqs.unistra.fr/teaching/> [section “Emmanuel Fromager” puis “L3”]

Vous pouvez les consulter, même pendant les séances de TDs, pour vous aider à bien comprendre les questions qui sont posées et avoir une idée des réponses qui sont attendues.

Les exercices et questions traités en TDs sont précisés ci-dessous.

### **Particule confinée sur un segment de droite**

Questions 1. à 12.

### **Opérateurs en mécanique quantique**

Exercices 1. et 2.

### **L'oscillateur harmonique - Énergie de vibration des molécules**

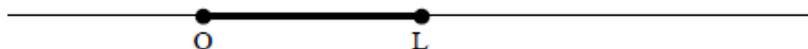
Parties 1. et 2.

*Et si le temps le permet ...*

### **Atome d'hydrogène**

Tout sauf le complément.

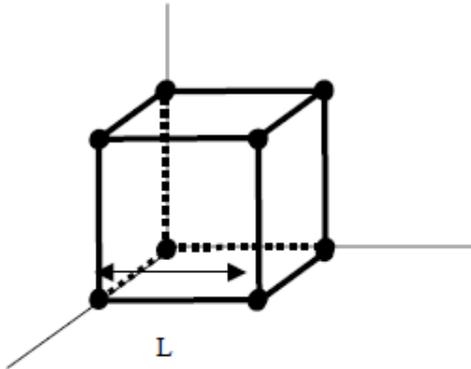
## Particule confinée sur un segment de droite



Soit une particule de masse  $m$  confinée sur un segment de droite de longueur  $L$  : ce modèle est utilisé pour décrire les électrons libres dans un métal ou les électrons  $\pi$  dans les polyènes conjugués.

1. La particule est supposée libre sur le segment. Qu'est que cela signifie pour son énergie ?
2. Ecrire l'équation de Schrödinger pour la particule.
3. Résoudre l'équation différentielle et exprimer les solutions à l'aide des fonctions cosinus et sinus.
4. En utilisant la condition aux limites en  $x=0$ , simplifier l'expression des solutions  $\Psi$ .
5. En utilisant la seconde condition aux limites sur  $\Psi(x)$  en  $x=L$ , montrer que l'énergie est quantifiée, c.-à-d. qu'elle dépend d'un nombre quantique  $n$ .
6. Montrer que l'on peut se limiter aux valeurs positives du nombre quantique  $n$ . Le cas  $n=0$  correspond-il à une solution physique ?
7. Calculer le coefficient de normalisation de la fonction d'onde associée au nombre quantique  $n$ .
8. Que représente  $\Psi^*(x) \Psi(x) dx$  ? Que représente  $\Psi^*(x) \Psi(x)$  ?
9. Tracer les fonctions d'onde et les densités de probabilité associées aux niveaux d'énergie  $n=1, 2, 3$ . Commenter.
10. Montrer que dans le cas d'un système macroscopique ( $L$  tend vers l'infini), l'énergie n'est plus quantifiée. Montrer que, pour des nombres quantiques élevés, la densité de probabilité devient uniforme sur le segment  $[OL]$ . Expliquer pourquoi on parle dans ce cas de limite classique.
11. Calculer la valeur moyenne de la position de la particule associée à  $n$  et commenter.
12. Calculer la valeur moyenne de la quantité de mouvement associée à  $n$  et commenter.
13. Le comportement des électrons  $\pi$  des liaisons doubles dans les polyènes conjugués peut être interprété à l'aide du modèle de la particule confinée sur un segment de droite. On les considère libres de se déplacer le long de la molécule que l'on supposera linéaire. Une transition électronique (spectres d'absorption) a lieu entre le dernier niveau occupé (principe de Pauli) et le premier niveau vide. La fréquence de cette transition obéit à la relation de Bohr  $\Delta E = h\nu$ . On prendra 2 exemples : l'hexa-2,4-diène (6C) et le butadiène (4C). Pour ces deux cas, établir la relation entre  $\lambda$ , longueur d'onde associée à cette transition, et  $D$ , longueur de la molécule. Calculer  $\lambda$  dans les deux cas ( $m=9,11 \cdot 10^{-31}$  kg;  $c=3 \cdot 10^8$  ms<sup>-1</sup>;  $h=6,63 \cdot 10^{-34}$  Js, C-C = 154 pm, C=C = 135 pm). Sachant que  $\lambda_{\text{exp6}}=227$  nm et  $\lambda_{\text{exp4}}=217$  nm, commenter.

## Particule dans une boîte cubique



Nous considérons une particule « libre » de masse  $m$  qui est piégée dans une boîte de volume  $L \times L \times L$ .

**Objectif :** Nous souhaitons connaître les énergies possibles de la particule piégée. Cette question se pose en physique statistique lorsque l'on considère le modèle de gaz parfait.

1. Ecrire l'équation de Schrödinger pour la particule et donner les six conditions aux limites.
2. Nous cherchons une solution de la forme  $\Psi(x,y,z) = \varphi_x(x) \varphi_y(y) \varphi_z(z)$ . Insérer cette expression dans l'équation de Schrödinger et diviser ensuite par  $\Psi(x,y,z)$ .
3. Montrer alors que l'équation de Schrödinger obtenue à la question 2 conduit à trois équations indépendantes qui peuvent être considérées formellement comme des équations de Schrödinger décrivant une particule confinée sur un segment de droite, le long de l'axe des  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . On note les énergies correspondantes  $E_x$ ,  $E_y$  et  $E_z$ . Exprimer l'énergie totale de la particule en fonction de  $E_x$ ,  $E_y$  et  $E_z$ .
4. D'après le TD «Particule confinée sur un segment de droite » et les conditions aux limites, quelles sont les valeurs possibles de  $E_x$ ,  $E_y$  et  $E_z$  ?
5. Quelles sont alors les énergies  $E$  possibles pour la particule dans la boîte ?
6. Donner l'expression de la fonction d'onde  $\Psi(x,y,z)$  associée.
7. Qu'arrive-t-il aux niveaux d'énergie lorsque le volume de la boîte devient infini ?

## Opérateurs en mécanique quantique

### 1. Opérateurs, fonctions propres et valeurs propres

1. Soit  $\psi(x, y, z)$  une fonction d'onde arbitraire décrivant une particule donnée. Qu'obtient-on si on applique les opérateurs suivants à  $\psi$  :  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$ ,  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$  et  $\hat{p}_z$  ?

2. On note  $H_{\text{libre}}$  l'énergie d'une particule libre de masse  $m$  en mécanique classique. Exprimer  $H_{\text{libre}}$  en fonction de  $m$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ . Écrire l'opérateur correspondant  $\hat{H}_{\text{libre}}$  en mécanique quantique. Qu'obtient-on si on applique  $\hat{H}_{\text{libre}}$  à la fonction d'onde  $\psi$  ?

3. Calculer les commutateurs suivants:  $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ ,  $[\hat{p}_x, \hat{H}_{\text{libre}}]$ ,  $[\hat{p}_y, \hat{H}_{\text{libre}}]$  et  $[\hat{p}_z, \hat{H}_{\text{libre}}]$ . Est-il possible de mesurer simultanément l'énergie et la quantité de mouvement d'une particule libre ? Qu'en est-il de sa position et de sa quantité de mouvement ? Justifier.

4. Les fonctions suivantes sont-elles fonctions propres de  $\hat{H}_{\text{libre}}$ :  $f(x) = x^{k_x}$ ,  $g(x) = e^{ik_x x}$ , et  $h(x) = \sin(k_x x)$  où  $k_x$  est un nombre réel différent de 0 et 1 ?

### 2. Projection du moment cinétique orbitaire sur l'axe des $z$

On utilise, dans cet exercice, les coordonnées sphériques et on suppose que la fonction d'onde d'une particule donnée dépend uniquement de l'angle  $\varphi$ . Alors le produit scalaire de deux fonctions d'onde  $\psi$  et  $\chi$  peut s'écrire sous la forme  $\langle \psi | \chi \rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi \psi^*(\varphi) \chi(\varphi)$ .

1. Montrer que  $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$  est hermitique (c'est-à-dire montrer que  $\forall \psi, \chi \quad \langle \psi | \hat{L}_z | \chi \rangle = \langle \chi | \hat{L}_z | \psi \rangle^*$ ).

2. Montrer que les valeurs propres de  $\hat{L}_z$  sont  $m\hbar$ , où  $m \in \mathbb{Z}$ , et que les fonctions propres normalisées associées sont  $\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$ .

3. Considérons qu'au temps  $t_0$  la fonction d'onde de la particule vaut  $\psi_0(\varphi) = A \cos^2(\varphi)$  où  $A \in \mathbb{R}$ . Écrire  $\psi_0$  dans la base des fonctions  $\Phi_m$ . Réécrire ce développement en utilisant la notation de Dirac (c'est à dire  $|\psi_0\rangle = \dots$ ). Quelle valeur de  $A$  assure la normalisation de la fonction  $\psi_0$ .

4. Quelles valeurs de l'observable  $L_z$  peuvent être mesurées au temps  $t_0$ . Quelles sont les probabilités correspondantes ?

5. Quelles sont les valeurs moyennes de  $\hat{L}_z$  et  $\hat{L}_z^2$  au temps  $t_0$  ?

### 3. Écart type et interprétation

Soit  $A$  une observable et  $\hat{A}$  l'opérateur hermitique associé. Soit  $|\Psi\rangle$  le ket normé décrivant l'état d'un système quantique quelconque. On note  $\langle A \rangle_\Psi = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$  et  $\langle A^2 \rangle_\Psi = \langle \Psi | \hat{A}^2 | \Psi \rangle$  les valeurs moyennes respectives des observables  $A$  et  $A^2$  pour l'état  $|\Psi\rangle$ . L'écart type est noté  $(\Delta A)_\Psi$  et est défini comme suit

$$(\Delta A)_\Psi = \sqrt{\langle A^2 \rangle_\Psi - \langle A \rangle_\Psi^2}$$

L'objectif de l'exercice est de montrer que l'écart type est un outil mathématique rendant compte de l'incertitude sur la mesure de  $A$ .

1. Montrer que  $\langle A^2 \rangle_\Psi - \langle A \rangle_\Psi^2 = \left\langle \Psi \left| \left( \hat{A} - \langle A \rangle_\Psi \right)^2 \right| \Psi \right\rangle \geq 0$ . Commenter

2. Soit  $|\Psi_a\rangle$  un état propre normé de  $\hat{A}$  associé à la valeur propre  $a$ , c'est-à-dire  $\hat{A}|\Psi_a\rangle = a|\Psi_a\rangle$ . Montrer que  $(\Delta A)_{\Psi_a} = 0$ .

**3.** On suppose que l'état  $|\Psi\rangle$  est une combinaison linéaire de deux états propres  $|\Psi_a\rangle$  et  $|\Psi_b\rangle$  orthonormés de  $\hat{A}$  associés à deux valeurs propres différentes  $a$  et  $b$  :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+\delta^2}} \left( |\Psi_a\rangle + \delta |\Psi_b\rangle \right),$$

où  $\delta$  est un nombre réel positif. Vérifier que  $|\Psi\rangle$  est bien normé puis montrer que

$$(\Delta A)_\Psi = \frac{\delta|b-a|}{1+\delta^2}.$$

Conclure.

#### 4. Relations d'incertitude d'Heisenberg

On considère ici le cas particulier d'une particule décrite par une fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r})$  normée. L'objectif de l'exercice est de montrer que le produit des incertitudes  $(\Delta x)_\Psi$  et  $(\Delta p_x)_\Psi$  sur la mesure de la position  $x$  et de l'impulsion  $p_x$ , respectivement, est minorée par  $\hbar/2$  soit

$$(\Delta x)_\Psi (\Delta p_x)_\Psi \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Cette inégalité est la relation d'incertitude d'Heisenberg.

**1.** D'après cette relation, est-il possible de mesurer simultanément la position et l'impulsion d'une particule ?

**2.** Prouvons maintenant l'inégalité. Soit  $\alpha$  un nombre réel. On construit à partir de  $\alpha$  l'état quantique suivant

$$|\Psi(\alpha)\rangle = \left[ (\hat{p}_x - \langle p_x \rangle_\Psi) + i\alpha(\hat{x} - \langle x \rangle_\Psi) \right] |\Psi\rangle$$

où  $i^2 = -1$ . Montrer que la norme de  $|\Psi(\alpha)\rangle$  au carré  $N(\alpha) = \langle \Psi(\alpha) | \Psi(\alpha) \rangle$  peut s'écrire comme suit

$$N(\alpha) = (\Delta x)_\Psi^2 \alpha^2 + (\Delta p_x)_\Psi^2 - i\alpha \langle \Psi | [\hat{x}, \hat{p}_x] | \Psi \rangle.$$

**3.** Dédurre du premier exercice que

$$N(\alpha) = (\Delta x)_\Psi^2 \alpha^2 + \hbar\alpha + (\Delta p_x)_\Psi^2 = (\Delta x)_\Psi^2 \left[ \left( \alpha + \frac{\hbar}{2(\Delta x)_\Psi^2} \right)^2 + \frac{1}{(\Delta x)_\Psi^2} \left( (\Delta p_x)_\Psi^2 - \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)_\Psi^2} \right) \right]$$

**4.** Expliquer pourquoi  $N(\alpha) \geq 0$  quelque soit la valeur de  $\alpha$ . Conclure en considérant le cas particulier  $\alpha = -\frac{\hbar}{2(\Delta x)_\Psi^2}$ .

## Atome d'hydrogène

- a) Écrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour l'atome d'hydrogène. Le noyau sera placé à l'origine du repère  $O$ . On notera  $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$  le vecteur position de l'électron,  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  la norme de ce vecteur et  $m_e$  la masse de l'électron.
- b) On rappelle que la résolution de cette équation, dont on discute dans la suite quelques solutions, conduit à la quantification suivante de l'énergie,

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (1)$$

où  $E_I = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \approx 13.6$  eV est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. Montrer que l'orbitale  $1s$ ,

$$\Psi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}}, \quad (2)$$

où  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529$  Å est le rayon de Bohr, est solution de l'équation de Schrödinger et qu'elle est associée à l'énergie de l'état fondamental de l'atome,  $-E_I$ , c'est-à-dire l'énergie la plus basse. **Aide :** on utilisera la relation  $\nabla_{\mathbf{r}}^2(e^{-r/a_0}) = \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] (e^{-r/a_0}) = \frac{1}{a_0} \left( \frac{1}{a_0} - \frac{2}{r} \right) e^{-r/a_0}$ .

- c) L'orbitale  $1s$  est-elle nulle au noyau ? Commenter.
- d) Soit  $\Psi(\mathbf{r})$  une orbitale quelconque. La condition de normalisation peut s'écrire à l'aide des coordonnées cartésiennes  $x, y, z$  mais également à l'aide des coordonnées sphériques,

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}, \quad (3)$$

conduisant ainsi à l'égalité

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz |\Psi(\mathbf{r})|^2 = 1 = \int_0^{+\infty} dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta. \quad (4)$$

Donnez le sens physique de la fonction

$$\mathcal{P}(r) = \int_0^r dr' \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |\Psi(r', \theta, \varphi)|^2 r'^2 \sin \theta. \quad (5)$$

Expliquer pourquoi la fonction  $\rho(r) = \frac{d\mathcal{P}(r)}{dr}$  est appelée densité radiale (de probabilité de présence).

- e) Calculer la densité radiale de l'orbitale  $1s$ . Quelle est sa valeur au noyau ? À quelle distance du noyau est-elle maximale ? Commenter les résultats.

- f) Le niveau d'énergie  $n = 2$  admet quatre solutions dégénérées, à savoir l'orbitale  $2s$  et les orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  écrites ci-dessous :

$$\begin{aligned}\Psi_{2s}(\mathbf{r}) &= \frac{e^{-r/2a_0}}{4\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right), \\ \Psi_{2p_x}(\mathbf{r}) &= \frac{e^{-r/2a_0}}{4\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}} \frac{x}{a_0}, \\ \Psi_{2p_y}(\mathbf{r}) &= \frac{e^{-r/2a_0}}{4\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}} \frac{y}{a_0}, \\ \Psi_{2p_z}(\mathbf{r}) &= \frac{e^{-r/2a_0}}{4\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}} \frac{z}{a_0}.\end{aligned}\tag{6}$$

Pourquoi dit-on que les orbitales  $1s$  et  $2s$  sont de symétrie sphérique ? Tracer leur densité radiale. Combien de noeuds possèdent-elles ? Commenter.

- g) On souhaite représenter graphiquement la dépendance angulaire d'une orbitale quelconque  $\Psi(r, \theta, \varphi)$ . Pour ce faire, on fixe  $r$  à une valeur quelconque  $r_0$  (sa valeur n'a aucune importance car seule la dépendance en  $\theta$  et  $\varphi$  nous intéresse) et l'on construit la surface paramétrée en coordonnées sphériques suivante,

$$\theta, \varphi \mapsto M(r(\theta, \varphi), \theta, \varphi),\tag{7}$$

où  $r(\theta, \varphi) = |\Psi(r_0, \theta, \varphi)|$ . Expliquer pourquoi l'orbitale  $2p_z$  peut être représentée par la surface paramétrée suivante,

$$\theta, \varphi \mapsto M(|\cos \theta|, \theta, \varphi).\tag{8}$$

Quelles sont les propriétés de symétrie de cette surface ?

- h) On se place dans la portion du plan  $yOz$  définie par  $z \geq 0$  et  $y \geq 0$ . Montrer qu'un point de la surface décrite par l'équation (8) vérifie la condition

$$y^2 + \left(z - \frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}.\tag{9}$$

En déduire que l'orbitale  $2p_z$  est représentée par deux lobes orientés suivant l'axe des  $z$ . Indiquer le signe de l'orbitale dans chaque lobe. Dans quelles directions la probabilité de trouver l'électron occupant l'orbitale  $2p_z$  est-elle la plus faible ? Dans quelle direction est-elle la plus grande ?

## Complément

- i) Soit l'équation de Schrödinger pour l'atome hydrogénoïde,  $\hat{H}(Z)\Psi(Z, \mathbf{r}) = E(Z)\Psi(Z, \mathbf{r})$ , où

$$\hat{H}(Z) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \times .\tag{10}$$

On suppose que  $\Psi(Z)$  est normée quelque soit la valeur de  $Z$  soit  $\langle \Psi(Z) | \Psi(Z) \rangle = 1$ . Démontrer, en notant que  $E(Z) = \langle \Psi(Z) | \hat{H}(Z) | \Psi(Z) \rangle$ , le théorème d'Hellmann-Feynman :

$$\frac{dE(Z)}{dZ} = \left\langle \Psi(Z) \left| \frac{\partial \hat{H}(Z)}{\partial Z} \right| \Psi(Z) \right\rangle.\tag{11}$$

j) Montrer, en faisant le changement de variables  $\tilde{x} = Zx$ ,  $\tilde{y} = Zy$  et  $\tilde{z} = Zz$ , que

$$\Psi(Z, \mathbf{r}) = Z^{3/2} \Psi(1, Z\mathbf{r}), \quad (12)$$

$$E(Z) = Z^2 E(1). \quad (13)$$

k) On note  $\Psi_n(Z)$  une fonction d'onde de l'atome hydrogénoïde associée à l'énergie  $-\frac{Z^2 E_I}{n^2}$ . Déduire des questions i) et j) les relations suivantes :

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{\Psi_n(Z)} = \frac{Z}{n^2 a_0}, \quad (14)$$

$$\left\langle \frac{p^2}{2m_e} \right\rangle_{\Psi_n(Z)} = \frac{Z^2 E_I}{n^2}. \quad (15)$$

Commenter ces résultats en utilisant notamment le fait que  $E_I = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2$  où  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$  est la constante de structure fine.

## L'oscillateur harmonique - Énergie de vibration des molécules

L'énergie d'une molécule est approximativement égale à la somme des énergies de translation (énergie cinétique de mouvement de la molécule), de rotation, de vibration de la molécule et des états électroniques. La spectroscopie optique, c'est à dire l'interaction d'une radiation électromagnétique avec les atomes ou les molécules, est une des techniques expérimentales les plus importantes pour étudier la structure des atomes et des molécules. En effet des informations essentielles sont données par les propriétés d'absorption des molécules dans les différentes zones du spectre électromagnétique, c'est à dire dans les différentes gammes d'énergie correspondant à chaque composante de l'énergie des molécules.

Par exemple les spectres d'absorption UV-visible caractérisent les transitions entre les différents états électroniques des molécules qui seront étudiés au second semestre. La spectroscopie d'absorption microonde donne des indications sur la rotation des molécules et, en utilisant un modèle simple de rotateur rigide, il est possible d'évaluer l'énergie de rotation, les moments d'inertie et les longueurs des liaisons interatomique (prochain TD). Les niveaux d'énergie de vibration de la molécule sont étudiés en utilisant la spectroscopie infrarouge. Dans ce cas, un modèle simple est celui de l'oscillateur harmonique, dont l'énergie potentielle est une bonne approximation du potentiel inter-atomique autour de la distance interatomique d'équilibre. Dans la réalité, on doit considérer les trois dimensions de l'espace et les couplages entre ces mouvements.

Dans ce TD, nous traiterons les vibrations d'une molécule en ne considérant qu'une seule dimension.

### 1. Définitions

On appelle oscillateur harmonique, une particule se déplaçant dans un potentiel  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$  avec  $k > 0$ . Cette particule, de masse  $m$ , est soumise à une force de rappel  $F_x = -\frac{dV}{dx} = -kx$ . En mécanique classique, son mouvement est un mouvement sinusoïdal de pulsation  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ . De tels mouvements apparaissent chaque fois qu'une particule vibre autour de son point d'équilibre.

a) Écrire en mécanique classique, l'énergie totale de l'oscillateur harmonique à une dimension en fonction de la position  $x$  et de la quantité de mouvement  $p_x$ . En déduire l'expression de l'hamiltonien  $\hat{H}$  de la particule en mécanique quantique.

b) Les opérateurs suivants sont utilisés :

$$\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}; \quad \hat{P}_x = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}\hat{p}_x.$$

Exprimer l'hamiltonien  $\hat{H}$  en fonction de  $\hat{X}$ ,  $\hat{P}_x$  et  $\omega$ . Vérifier que  $[\hat{X}, \hat{P}_x] = i$ .

c) Pour résoudre l'équation de Schrödinger du système, on introduit les opérateurs  $\hat{a}$  et  $\hat{a}^\dagger$  tels que:

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + i\hat{P}_x); \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} - i\hat{P}_x) \text{ (opérateurs annihilation et création).}$$

Montrer que  $\hat{a}^\dagger$  est l'adjoint de  $\hat{a}$  (**Astuce:** Utiliser le fait que  $\hat{p}_x$  et  $\hat{x}$  sont hermitiques).

Montrer que  $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ .  $\hat{a}$  et  $\hat{a}^\dagger$  sont-ils associés à des observables ?

d) Introduisons l'opérateur  $\hat{N}$  défini par  $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ . Montrer que  $\hat{N}$  est hermitique et donner son expression en fonction de  $\hat{X}$  et  $\hat{P}_x$ . En déduire l'expression de l'hamiltonien en fonction de  $\hat{N}$  and  $\omega$ . Conclure que les vecteurs propres de  $\hat{N}$  sont aussi vecteurs propres de  $\hat{H}$ .

## 2. Solution de l'équation de Schrödinger

- a) En utilisant les questions 1.c) et 1.d), montrer que  $[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}$  et  $[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$ .
- b) Soit  $|\Psi_\lambda\rangle$  un vecteur propre de  $\hat{N}$  de valeur propre  $\lambda$ . Montrer que  $\lambda \in \mathbb{R}^+$ .
- c) Montrer que pour  $\lambda \neq 0$ ,  $\hat{a}|\Psi_\lambda\rangle$  est vecteur propre de  $\hat{N}$  de valeur propre  $\lambda - 1$ . Montrer que  $\hat{a}^\dagger|\Psi_\lambda\rangle$  est vecteur propre de  $\hat{N}$  de valeur propre  $\lambda + 1$ . Justifier les noms "opérateurs de création et d'annihilation" donnés aux opérateurs  $\hat{a}^\dagger$  et  $\hat{a}$  respectivement.
- d) Supposons que  $\lambda$  n'est pas un entier: il peut donc s'écrire sous la forme  $\lambda = m + q$  où  $m \in \mathbb{N}$  et  $0 < q < 1$ . Soit  $|\Psi_\lambda^{m+1}\rangle = \hat{a}^{m+1}|\Psi_\lambda\rangle$ . Montrer que  $|\Psi_\lambda^{m+1}\rangle$  est vecteur propre de  $\hat{N}$  de valeur propre  $q - 1$ . Conclure.
- e) Montrer que tous les vecteurs propres  $|\Psi_n\rangle$  ( $n \in \mathbb{N}$ ) de  $\hat{N}$  peuvent être obtenus à partir de l'état fondamental  $|\Psi_0\rangle$ , où  $\hat{a}|\Psi_0\rangle = 0$ .
- f) Écrire l'équation vérifiée par la fonction d'onde  $\Psi_0(x)$  en utilisant les questions 1.b), 1.c), et 2.e). Montrer que la solution est unique et donner l'expression de  $\Psi_0(x)$  [Astuce:  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ ].
- g) Donner les valeurs propres (c'est à dire les énergies de l'oscillateur harmonique à une dimension) et les vecteurs propres correspondants de l'hamiltonien  $\hat{H}$ . Les énergies sont-elles dégénérées ? Calculer la différence d'énergie entre deux niveaux successifs et commenter le résultat.
- h) L'énergie de l'état fondamental est-elle nulle ?

## 3. Application aux molécules diatomiques

Les oscillations de la molécule HI autour des positions d'équilibre de ses atomes peuvent être modélisées par un oscillateur harmonique de masse  $m = M_H$  (l'atome d'iode est quasiment immobile) et de constante de force  $k = 313,8 \text{ N.m}^{-1}$ . Calculer la fréquence  $\nu_0$  de l'oscillateur. Évaluer la séparation entre deux niveaux d'énergie successifs. Calculer la longueur d'onde de la lumière nécessaire pour induire une transition entre niveaux successifs. Dans quel domaine du spectre se trouve cette longueur d'onde ? On montrera par la suite que les seules transitions permises sont celles entre niveaux successifs. Donc une longueur d'onde donnée sera caractéristique d'une liaison inter-atomique donnée. C'est le principe de la spectrométrie.  $M_H = 1,674 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  ;  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  ;  $\hbar = h/2\pi = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  ;  $c = 2,997 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ . Avogadro's number :  $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

## 4. Modèle de la charge élastiquement liée, placée dans un champ électrique

On s'intéresse à une particule de charge  $q$ , liée à un noyau et qui est plongée dans un champ électrique uniforme  $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\vec{e}_x$ . Cette charge interagit avec le noyau par une interaction d'énergie potentielle  $V(x) = m\omega^2 x^2/2$  où  $m$  est la masse de la particule,  $x$  sa position par rapport au noyau et  $\omega$  une pulsation caractéristique. Ce modèle est appelé celui de la charge élastiquement liée. L'énergie d'interaction entre le système lié (particule + noyau) et le champ électrique est égale en mécanique classique à  $W = -q\mathcal{E}x$  (le noyau est supposé fixe à la position  $x = 0$ ). Écrire l'hamiltonien  $\hat{H}(\mathcal{E})$  du système en présence du champ électrique.

En faisant un changement de variable  $u = x - x_0$ , montrer que l'équation de Schrödinger est équivalente à celle de l'oscillateur harmonique 1D (donner la valeur de  $x_0$ ). Donner les valeurs possibles de  $E_n(\mathcal{E})$  et l'énergie correspondant aux fonctions propres  $\Psi_n(\mathcal{E})$ . Soit  $\hat{D} = q\hat{x}$  l'opérateur moment dipolaire et

$\langle \hat{D} \rangle_{\Psi_n(\mathcal{E})} = \langle \Psi_n(\mathcal{E}) | \hat{D} | \Psi_n(\mathcal{E}) \rangle$  la valeur moyenne de  $\hat{D}$  dans l'état  $|\Psi_n(\mathcal{E})\rangle$  avec  $\langle \Psi_n(\mathcal{E}) | \Psi_n(\mathcal{E}) \rangle = 1$ .  
Montrer le théorème de Hellmann-Feynman:

$$\frac{dE_n(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} = -\langle \hat{D} \rangle_{\Psi_n(\mathcal{E})}.$$

En déduire la valeur de  $\langle \hat{D} \rangle_{\Psi_n(\mathcal{E})}$  et montrer que la susceptibilité électrique du système lié  $\alpha(0) = \left. \frac{d\langle \hat{D} \rangle_{\Psi_n(\mathcal{E})}}{d\mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=0}$  est  $\frac{q^2}{m\omega^2}$ . Quelle est la valeur moyenne de la position  $\hat{x}$  en présence de champ électrique ?

## Énergie de rotation d'une molécule diatomique

L'énergie d'une molécule peut être séparée en plusieurs contributions. La première est l'énergie électronique: elle est obtenue en fixant les noyaux à leur position d'équilibre (approximation dite de "Born-Oppenheimer") et en calculant la fonction d'onde des électrons (avec l'approximation Hartree-Fock par exemple). La seconde contribution est l'énergie de vibration, qui est associée aux fluctuations des distances entre noyaux autour de leur valeur d'équilibre. Cette énergie peut être décrite *via* le modèle d'oscillateur harmonique. Une troisième contribution, qui est étudiée dans ce TD, est l'énergie de rotation, c'est-à-dire l'énergie associée à la rotation de la molécule autour de son centre de gravité. On suppose dans la suite que les distances entre noyaux sont fixes et égales à leur valeur d'équilibre. Ainsi une molécule diatomique est décrite comme un rotateur rigide.

### 1. Rotateur plan

On suppose tout d'abord que la molécule diatomique, dont la masse réduite vaut  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  ( $m_1$  et  $m_2$  étant les masses de chaque noyau), est en rotation libre dans le plan  $xOy$  avec une distance de liaison fixe et égale à  $r_0$ . On se place dans le référentiel du centre de gravité de la molécule. On sait, d'après la mécanique classique, que ce problème revient à étudier le mouvement libre d'une particule de masse  $\mu$  sur un cercle de rayon  $r_0$  centré en  $O$ .

- 1) Indiquer, dans le plan  $xOy$ , l'énergie potentielle qui permet la libre rotation de la particule [**aide** : montrer qu'il y a une analogie avec le problème de la particule sur un segment].
- 2) En déduire l'expression finale de l'hamiltonien en fonction de  $r_0$ , de l'angle  $\varphi$  des coordonnées sphériques, et de la masse réduite  $\mu$ . **Aide** : le laplacien s'écrit en coordonnées sphériques

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).$$

- 3) Exprimer l'hamiltonien du rotateur plan en fonction du moment d'inertie  $I = \mu r_0^2$  et de l'opérateur de moment cinétique projeté sur l'axe des  $z$  ( $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ ).
- 4) L'hamiltonien et  $\hat{L}_z$  commutent-ils ? Conclure.
- 5) Donner les valeurs propres et fonctions propres de  $\hat{L}_z$  [**aide** : voir TD sur les "opérateurs en mécanique quantique"].
- 6) Montrer que l'énergie du rotateur plan est quantifiée et donner son expression en fonction de la constante de rotation  $B = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I}$ . Les énergies sont-elles dégénérées ? Est-ce cohérent avec la mécanique classique ? L'énergie peut-elle être égale à zéro ?
- 7) La différence énergétique entre deux niveaux successifs est-elle constante ? Tracer les trois premiers niveaux rotationnels.

## 2. Rotateur rigide

On suppose maintenant que la molécule diatomique peut tourner librement dans l'espace avec une distance de liaison fixe et égale à  $r_0$ . On se place dans le référentiel du centre de gravité de la molécule. On sait, d'après la mécanique classique, que ce problème revient à étudier le mouvement libre d'une particule de masse  $\mu$  sur une sphère de rayon  $r_0$  centrée en  $O$ .

- 1) Donner l'expression de l'énergie, en mécanique classique, de la particule en fonction de  $\mu$ ,  $r_0$  et du vecteur de moment cinétique  $\vec{L}$ . Exprimer alors l'opérateur hamiltonien en mécanique quantique en fonction du moment d'inertie  $I$  et de l'opérateur  $\hat{L}^2$ .
- 2) Montrer que l'énergie du rotateur rigide est quantifiée. Donner son expression en fonction de la constante de rotation  $B$  introduite dans la partie 1. Les énergies sont-elles dégénérées ?
- 3) Que vaut la différence énergétique entre deux niveaux rotationnels successifs ? Que vaut le nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde) d'absorption correspondant ?

## 3. Applications du modèle de rotateur rigide

Les transitions entre niveaux rotationnels de molécules telles que HCl et CO peuvent être mesurées expérimentalement. Lorsque ces transitions se produisent sans transitions vibrationnelles, on obtient un spectre dit de "rotation pure".

### 3.1. Spectre de rotation pure de la molécule HCl

Le spectre de rotation pure de la molécule HCl en phase gazeuse est donné dans la Figure 1. On notera que la différence en nombre d'onde entre deux pics successifs est constante et égale à  $20.7 \text{ cm}^{-1}$ .

- 1) D'après le spectre expérimental, quelle est la règle de sélection pour les transitions purement rotationnelles, c'est-à-dire, entre quels niveaux rotationnels des transitions peuvent avoir lieu [**aide:** utiliser la question 3 de la partie 2. et le fait que les pics d'absorption sont équidistants] ?
- 2) On suppose que la masse de l'atome d'hydrogène est égale à la masse du proton  $m_p = 1.672 \times 10^{-27} \text{ kg}$  et la masse de l'atome de chlore égale à  $35 \times m_p$ . Montrer que la distance d'équilibre  $r_0$  entre H et Cl peut être déduite du spectre de rotation pure de HCl [**aide :** exprimer la différence  $2\bar{B}$  entre deux nombres d'onde d'absorption successifs en fonction de  $B$  et exprimer ensuite  $r_0$  en fonction de  $m_p$  et  $\bar{B}$ ]. Donner sa valeur numérique [ $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$  et  $c = 2.998 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$ ].

### 3.2. Spectre de rotation pure de la molécule CO

D'après l'expérience, la transition de rotation pure d'énergie la plus basse se produit pour CO au nombre d'onde  $3.84235 \text{ cm}^{-1}$ .

- 1) Quels niveaux rotationnels sont impliqués dans cette transition ?
- 2) Dans quel domaine de longueur d'onde se produit cette transition purement rotationnelle ? Commenter. [**aide:** les transitions vibrationnelles sont observées en spectroscopie infrarouge].
- 3) Que vaut la constante de rotation expérimentale de CO ?
- 4) En déduire le moment d'inertie de CO ainsi que la distance d'équilibre entre C et O (la masse réduite de CO vaut  $\mu = 11.3837 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ).

Figure 1: Spectre de rotation pure de HCl en phase gazeuse. Le % de transmission est tracé en fonction du nombre d'onde. Les nombres quantiques correspondants aux niveaux rotationnels impliqués dans la transition sont donnés pour certains pics.

