École de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg

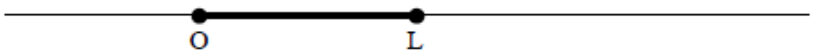
Premier semestre

Travaux dirigés de mécanique quantique

- Sujets -

Emmanuel Fromager et Etienne Gindensperger

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 π 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 Ψ.

5. En utilisant la seconde condition aux limites sur Ψ(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 Ψ*(x) Ψ(x) dx ? Que représente Ψ*(x) Ψ(x) ?

9. Tracer les fonctions d'onde et les densités de probabilité associées aux niveaux d'énergie n=1, 2, 3. Commenter.

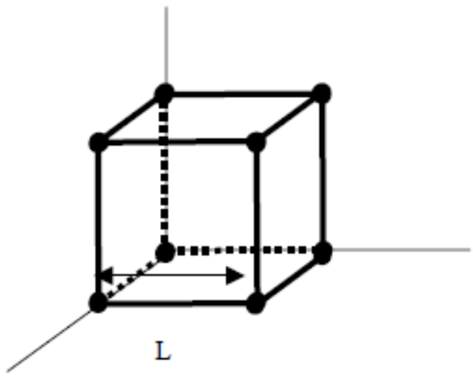
10. Montrer que dans le cas d'un système macroscopique (L tend vers l'infini), l'énergie n'est plus quantifiée. Montrer que, pour des nombres quantiques élevés, la densité de probabilité devient uniforme sur le segment [OL]. Expliquer pourquoi on parle dans ce cas de limite classique.

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 π 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 ΔE = hν. On prendra 2 exemples : l'hexa-2,4-diène (6C) et le butadiène (4C). Pour ces deux cas, établir la relation entre λ, longueur d'onde associée à cette transition, et D, longueur de la molécule. Calculer λ dans les deux cas (m=9,11 10^{-31} kg; c=3 10^{8} ms^{-1}; h=6,63 10^{-34} Js, C-C = 154 pm, C=C = 135 pm). Sachant que λ_{exp6} =227 nm et λ_{exp4} =217 nm, commenter.

Particule dans une boîte cubique



Nous considérons une particule « libre » de masse m qui est piégée dans une boite de volume L x L x 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 boite devient infini ?

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,

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}, \qquad n = 1, 2, \ldots, \tag{1}$$

où $E_{\mathrm{I}} = \dfrac{m_e e^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2} \approx 13.6$ eV est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. Montrer que l'orbitale $1s$,

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

où $a_0 = \dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529$ 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 $\nabla^2\big(e^{-r/a_0}\big) = \left[\dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\big(e^{-r/a_0}\big) = \dfrac{1}{a_0}\left(\dfrac{1}{a_0} - \dfrac{2}{r}\right)e^{-r/a_0}$.

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,

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

conduisant ainsi à l'égalité

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}z\, |\Psi(\mathbf{r})|^2 = 1 = \int_0^{+\infty} \mathrm{d}r \int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi\, |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2\, r^2 \sin\theta. \tag{4}$$

Donnez le sens physique de la fonction

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

Expliquer pourquoi la fonction $\rho(r) = \dfrac{\mathrm{d}\mathcal{P}(r)}{\mathrm{d}r}$ 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 :

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

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 θ et φ nous intéresse) et l'on construit la surface paramétrée en coordonnées sphériques suivante,

$$\theta, \varphi \mapsto M\big(r(\theta, \varphi), \theta, \varphi\big), \qquad (7)$$

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

$$\theta, \varphi \mapsto M\big(|\cos\theta|, \theta, \varphi\big). \qquad (8)$$

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

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

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

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

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 :

$$\frac{\mathrm{d}E(Z)}{\mathrm{d}Z} = \left\langle \Psi(Z) \middle| \frac{\partial \hat{H}(Z)}{\partial Z} \middle| \Psi(Z) \right\rangle. \qquad (11)$$

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

$$\begin{aligned} \Psi(Z, \mathbf{r}) &= Z^{3/2}\Psi(1, Z\mathbf{r}), & (12) \\ E(Z) &= Z^2 E(1). & (13) \end{aligned}$$

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

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

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

Commenter ces résultats en utilisant notamment le fait que $E_I = \dfrac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2$ où $\alpha = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \approx \dfrac{1}{137}$ est la constante de structure fine.

Etats de spin de l'électron en présence d'un champ magnétique

La rotation de l'électron sur lui même ("spin" en anglais) peut être mise en évidence en plongeant, par exemple, un atome d'hydrogène dans un champ magnétique uniforme de norme B_0. On s'intéresse ici aux états quantiques $|+\rangle$ et $|-\rangle$ correspondant au mouvement de spin de l'électron autour de l'axe des z dans le sens direct et indirect, respectivement, comme illustré dans la Fig. 1. Les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ forment une base orthonormée de l'espace des états quantiques de spin de l'électron.

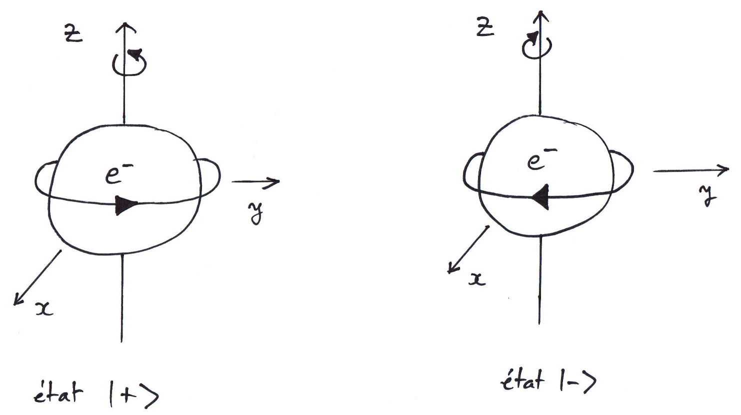


Figure 1: Représentation schématique des états de spin $|+\rangle$ et $|-\rangle$.

a) On admet que si le champ magnétique est dirigé suivant l'axe des z, l'hamiltonien de l'électron est représenté comme suit dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$:

$$\left[\hat{H}\right] = \begin{bmatrix} \frac{\hbar\omega_0}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar\omega_0}{2} \end{bmatrix},$$

où $\omega_0 = \dfrac{eB_0}{m_e}$ est la pulsation dite de Larmor (e est la charge élémentaire de l'électron, en valeur absolue, et m_e sa masse). On suppose qu'à l'instant $t = 0$ l'électron est dans l'état de spin $|+\rangle$. Quelle est la probabilité que l'électron soit dans l'état $|-\rangle$ lorsque $t > 0$. Justifiez votre réponse.

b) On suppose dans la suite du problème que le champ magnétique est désormais dirigé suivant l'axe des x. Dans ce cas, l'hamiltonien de l'électron est représenté comme suit dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$:

$$\left[\hat{H}\right] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\hbar\omega_0}{2} \\ \frac{\hbar\omega_0}{2} & 0 \end{bmatrix}.$$

Vérifier que les états propres de $\hat{H}$ s'écrivent $|1\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\Big(|+\rangle - |-\rangle\Big)$ et $|2\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\Big(|+\rangle + |-\rangle\Big)$, qu'ils sont associés respectivement aux énergies $-\dfrac{\hbar\omega_0}{2}$ et $\dfrac{\hbar\omega_0}{2}$, et qu'ils forment une base orthonormée.

c) Soit $|\Psi(t)\rangle = C_1(t)|1\rangle + C_2(t)|2\rangle$ l'état quantique de l'électron à l'instant t écrit dans la base des états propres de l'hamiltonien. Démontrer que $C_1(t) = C_1(0)\, e^{\mathrm{i}\frac{\omega_0}{2}t}$ et $C_2(t) = C_2(0)\, e^{-\mathrm{i}\frac{\omega_0}{2}t}$.

d) On suppose qu'à l'instant $t = 0$ l'électron est dans l'état $|+\rangle$. En déduire $C_1(0)$ et $C_2(0)$.

e) Montrer, en calculant $\mathcal{P}_+(t) = |\langle + |\Psi(t)\rangle|^2$, que l'état de spin de l'électron oscille entre les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ avec une pulsation égale à celle de Larmor.

f) Expliquer, à l'aide du théorème d'Ehrenfest, pourquoi la valeur moyenne de l'énergie de l'électron liée à son spin $\langle\Psi(t)|\hat{H}|\Psi(t)\rangle$ ne varie pas au cours du temps. Quelle est sa valeur ?

g) **Complément :** soit $\hat{A}$ un opérateur quelconque indépendant du temps. Montrer, par dérivation du théorème d'Ehrenfest par rapport au temps, que $\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\Big[\langle\Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle\Big] = \dfrac{1}{\hbar^2}\langle\Psi(t)|[\hat{H},[\hat{A},\hat{H}]]|\Psi(t)\rangle$.
En déduire, en considérant le cas particulier $\hat{A} = |+\rangle\langle+|$, que $\mathcal{P}_+(t)$ vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\mathrm{d}^2\mathcal{P}_+(t)}{\mathrm{d}t^2} = -\omega_0^2\left(\mathcal{P}_+(t) - \frac{1}{2}\right).$$

Ce résultat est-il en accord avec la question e) ?