

Examen de Mécanique Quantique

février 2016

Durée de l'épreuve : 2h

Tous les documents ainsi que les calculatrices sont interdits.

Le barème proposé est uniquement indicatif.

1. Questions de cours notées sur 7 points

- a) [2 pts] Soient A une observable, \hat{A} l'opérateur hermitien associé et $|\Psi_a\rangle$ un état propre de \hat{A} associé à la valeur propre a . Si, avant une mesure de A , un système quantique est dans l'état $|\Psi\rangle$, quel sens donne t'on au nombre $|\langle\Psi_a|\Psi\rangle|^2$? Déterminez votre réponse.
- b) [2 pts] Dans quelle mesure est-il possible de parler de déterminisme en mécanique quantique ? **Aide :** on pourra discuter brièvement la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps.
- c) [3 pts] Soit $|\Psi(t)\rangle$ l'état, à l'instant t , d'un système quantique quelconque d'hamiltonien \hat{H} . Soit \hat{A} un opérateur quelconque indépendant du temps. Démontrer le théorème d'Ehrenfest :

$$\frac{d}{dt}\langle\Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\Psi(t)|[\hat{A}, \hat{H}]|\Psi(t)\rangle.$$

Donner une application intéressante de ce théorème.

2. Problème noté sur 14 points : Etude de la liaison chimique dans la molécule H_2^+ vue comme un système à deux niveaux

La molécule H_2^+ est représentée dans la Figure 1. Elle est constituée de deux protons p_1 et p_2 séparés d'une distance R , et d'un électron. L'électron est à la distance r_1 de p_1 et r_2 de p_2 . Les protons étant beaucoup plus lourds que l'électron, on considère que ceux-ci sont fixes et on néglige l'énergie cinétique des protons. La distance R devient alors un **paramètre**. Autrement dit, **les fonctions d'onde décrites par la suite ne dépendront que de la position de l'électron.**

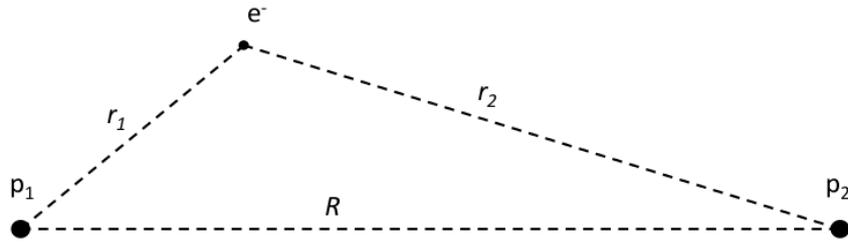


Figure 1: Représentation de la molécule H_2^+

Pour chaque distance internucléaire R , l'hamiltonien \hat{H} du système s'écrit :

$$\hat{H}(R) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} \right) \times \quad (1)$$

où m est la masse de l'électron et e sa charge élémentaire (en valeur absolue).

- [1 pt]** Donner le sens physique des quatre termes que comporte l'hamiltonien.
- [1 pt]** On suppose que le proton p_2 s'éloigne à l'infini de l'électron et du proton p_1 ($R \rightarrow +\infty$ et $r_2 \rightarrow +\infty$). Ecrire l'hamiltonien que l'on obtient à partir de l'Équation (1) dans ce cas. Quel système physique représente cet hamiltonien ?
- [1 pt]** En appliquant le même raisonnement que précédemment, mais cette fois-ci avec le proton p_1 qui s'éloigne à l'infini de l'électron et du proton p_2 ($R \rightarrow +\infty$ et $r_1 \rightarrow +\infty$), expliquer pourquoi les orbitales $1s$ de chaque atome d'hydrogène forment une base pertinente pour décrire H_2^+ . On notera ces orbitales $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$, la première étant localisée autour de p_1 et la seconde autour de p_2 .
- [2 pts]** La représentation matricielle de l'hamiltonien (voir Équation (1)) s'écrit dans la base orthonormée $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ comme suit

$$[\hat{H}(R)] = \begin{bmatrix} H_{11}(R) & H_{12}(R) \\ H_{21}(R) & H_{22}(R) \end{bmatrix},$$

où $H_{ij}(R) = \langle \varphi_i | \hat{H}(R) | \varphi_j \rangle$. Expliquer pourquoi $H_{11}(R) = H_{22}(R) = -E_I + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C(R)$ où $C(R) = \langle \varphi_1 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \times | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \times | \varphi_2 \rangle$ et E_I désigne l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

- [2 pts]** Sachant que \hat{H} est hermitien et que ses éléments de matrice sont réels, expliquer pourquoi $H_{12}(R) = H_{21}(R)$. Montrer que $H_{12}(R) = -A(R)$ avec $A(R) = \langle \varphi_1 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} | \varphi_2 \rangle$.

- f) **[3 pts]** On suppose dans cette question que $A(R) = 0$. Que représentent $H_{11}(R)$ et $H_{22}(R)$ dans ce cas ? $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont-ils des états propres dans ce cas ? Justifier la réponse. L'élément de matrice $H_{11}(R)$ est représenté sur la Figure 2 pour différentes valeurs de R . Que peut-on en déduire sur la stabilité de H_2^+ quand $A(R) = 0$?
- g) **[2 pts]** Revenons au cas général où $A(R)$ est non nul. Vérifier, en utilisant les questions d) et e), que

$$|\varphi_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle) \quad \text{et} \quad |\varphi_u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle)$$

sont états propres de $\hat{H}(R)$ associés, respectivement, aux valeurs propres suivantes,

$$E_g(R) = H_{11}(R) - A(R)$$

$$E_u(R) = H_{11}(R) + A(R)$$

- h) **[2 pts]** Les énergies $E_g(R)$ et $E_u(R)$ sont représentées sur la Figure 2. Commenter ces courbes. Comparer le comportement de $E_g(R)$ à celui de $H_{11}(R)$. Que peut-on en déduire sur le rôle de $A(R)$? Discuter l'état associé $|\varphi_g\rangle$ dans la perspective d'une liaison chimique. L'électron est-il localisé autour d'un seul proton ?

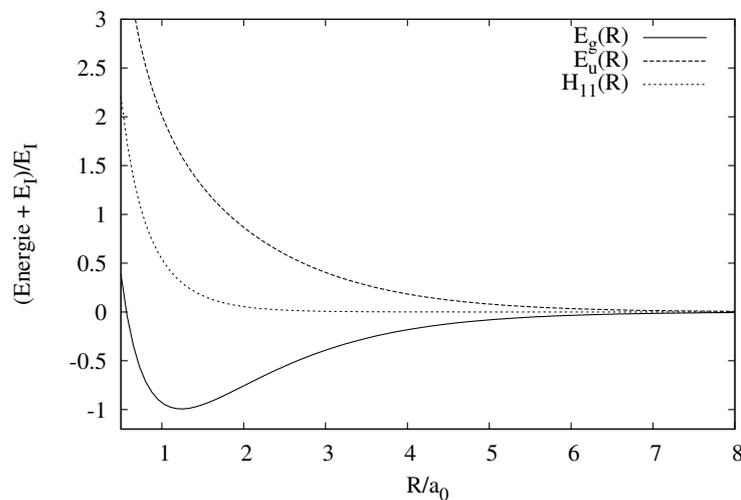


Figure 2: Variation de $E_g(R)$, $E_u(R)$ et $H_{11}(R)$ en fonction de la distance internucléaire R .

①

Solution du problème de l'examen ECP1 2A
février 2016.

" Etude de la liaison chimique dans la molécule H_2^+ vue comme un système à deux niveaux.

a) Sens des quatre termes :

- (*) $-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}$: énergie cinétique de l'électron. (e^-).
- (*) $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$: attraction coulombienne entre e^- et p_i $i=1,2$.
- (*) $+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$: répulsion coulombienne entre p_1 et p_2 .

b) Si $R \rightarrow +\infty$ et $r_2 \rightarrow +\infty$ alors l'hamiltonien devient :

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} = \hat{H}_H$$

Il correspond à l'hamiltonien d'un atome d'hydrogène.

c) $\hat{H}_H |\varphi_i\rangle = -E_I |\varphi_i\rangle$: la base $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ représente une solution où un des deux protons est infiniment éloigné de l'autre et de l' e^- : dissociation.

$$\begin{aligned} d) H_{11} &= \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle \\ &= \langle \varphi_1 | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} | \varphi_1 \rangle - \underbrace{\langle \varphi_1 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} | \varphi_1 \rangle}_{=C(R)} \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \underbrace{\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle}_{=1} \end{aligned}$$

avec $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ (base orthonormée)

$$\text{Donc } H_{11} = -E_I + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C(R)$$

$$\text{De même : } H_{22} = -E_I + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C(R) = H_{11}$$

e) \hat{H} hermitien, donc $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$ et par conséquent : $H_{12} = H_{21}^*$.

Or les éléments de matrice sont réels (cf. sujet) donc $H_{12} = H_{21}$ (De même H_{11} et H_{22} sont réels).

$$H_{12} = \langle \Psi_1 | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} | \Psi_2 \rangle - \langle \Psi_1 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} | \Psi_2 \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \underbrace{\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle}_{=0}$$

$$\text{Or } \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) | \Psi_2 \rangle = -E_I | \Psi_2 \rangle \text{ donc}$$

$$H_{12} = -E_I \underbrace{\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle}_{=0} - A(R) = -A(R)$$

$$\text{avec } A(R) = \langle \Psi_1 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} | \Psi_2 \rangle$$

f) Si $A(R) = 0$ alors $H_{12}(R) = H_{21}(R) = 0$: la matrice $[\hat{H}(R)]$ est diagonale, avec $H_{11} = H_{22}$ valeurs propres (énergie) dégénérées associées à $|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$, qui sont fonctions propres.

D'après la figure 2, il n'existe pas de valeur de R pour laquelle $H_{11}(R) = H_{22}(R)$ est négatif (inférieur à l'énergie de dissociation E_I).

$\Rightarrow H_2^+$ n'est pas stable dans ce cas.

g) Dans la base $\{ |\Psi_1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; |\Psi_2\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \}$ nous avons

$$|\Psi_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle) \equiv \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

$$|\Psi_u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1\rangle - |\Psi_2\rangle) \equiv \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 (*) \quad \hat{H}(R) |\Psi_g\rangle &= \begin{pmatrix} H_{11}(R) & -A(R) \\ -A(R) & H_{22}(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{H_{11}(R) - A(R)}{\sqrt{2}} \\ \frac{H_{22}(R) - A(R)}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (3) \\
 &= (H_{11}(R) - A(R)) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle) \\
 &= E_g(R) |\Psi_g\rangle
 \end{aligned}$$

$|\Psi_g\rangle$ est une fonction propre de $\hat{H}(R)$ avec comme énergie $E_g(R) = H_{11}(R) - A(R)$

$$\begin{aligned}
 (*) \quad \hat{H}(R) |\Psi_u\rangle &= \begin{pmatrix} H_{11}(R) & -A(R) \\ -A(R) & H_{22}(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{H_{11}(R) + A(R)}{\sqrt{2}} \\ -\frac{H_{22}(R) + A(R)}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \\
 &= (H_{11}(R) + A(R)) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1\rangle - |\Psi_2\rangle) \\
 &= E_u(R) |\Psi_u\rangle
 \end{aligned}$$

$|\Psi_u\rangle$ est fonction propre de $\hat{H}(R)$ avec valeur propre $E_u(R) = H_{11}(R) + A(R)$

b) $E_g(R)$, contrairement à $H_{11}(R)$, possède un minimum d'énergie inférieur à E_I : la molécule H_2^+ est stable dans l'état $|\Psi_g\rangle$. C'est donc $A(R)$ qui permet la stabilité de la molécule.

$|\Psi_g\rangle$ est la combinaison linéaire symétrique des états $|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$: l'électron est délocalisé entre les deux protons \Rightarrow liaison chimique.

Rq: $E_u(R)$ est un état dissociatif (pas de minimum) et la fonction d'onde $|\Psi_u\rangle$ est la combinaison linéaire anti-symétrique de $|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$: elle possède un noeud entre p_1 et p_2 .