
Cours de mécanique quantique pour la chimie (L3)

Enseignant : Emmanuel Fromager

Les questions suivantes ont pour but de guider les étudiants dans leurs révisions.

1. L'orbitale $2p_x$ de l'atome d'hydrogène a la forme mathématique suivante : $\Psi_{2p_x}(\vec{r}) = R(r) \times \frac{x}{r}$, où $\vec{r} \equiv (x, y, z)$ est le vecteur position de l'électron et $r = |\vec{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ sa norme. Expliquer le lien entre cette formule et la représentation des orbitales p_x que les chimistes utilisent. Pour ce faire, on introduira le vecteur direction $\vec{u}_r = \frac{\vec{r}}{r}$.
2. Ecrire l'équation de Schrödinger que vérifie la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ décrivant une particule de masse m dont l'énergie potentielle d'interaction vaut $V(\vec{r})$ à la position \vec{r} . Quelles sont les inconnues dans cette équation ? Existe-t-il une solution unique à cette équation ? Que vaut $V(\vec{r})$ si la particule étudiée est un électron (de charge $-e$) mis en présence d'un noyau de numéro atomique Z placé au centre du repère cartésien ? En déduire l'équation de Schrödinger décrivant l'électron dans un atome d'hydrogène. Quels niveaux d'énergie quantifiés retrouve-t-on en résolvant cette équation ? Pour répondre à cette question, on pourra introduire l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène $E_I \approx 13.6$ eV ainsi que le nombre quantique principal $n = 1, 2, 3, \dots$. Observe-t-on des dégénérescences énergétiques dans l'atome d'hydrogène ?
3. Ecrire l'équation de Schrödinger décrivant un électron en présence de plusieurs noyaux A de numéros atomiques Z_A fixés à des positions quelconques $\vec{R}_A \equiv (x_A, y_A, z_A)$. Quel nom donnent les chimistes aux solutions de cette équation ?
4. Que devient l'équation de Schrödinger si la particule étudiée (de masse m) se déplace exclusivement sur l'axe des x avec l'énergie potentielle d'interaction d'un ressort de constante de raideur $k_{\text{ressort}} = m\omega^2$? Comment sont quantifiés les niveaux d'énergie dans ce cas ? Vérifier que la fonction d'onde gaussienne $\Psi_0(x) = e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$ décrit bien l'état fondamental du ressort quantique (que l'on appelle oscillateur harmonique) dont l'énergie est égale à $\frac{\hbar\omega}{2}$.
5. Que devient l'équation de Schrödinger si la particule étudiée (de masse m) se déplace librement sur l'axe des x ? Vérifier que la fonction d'onde $\Psi(x) = e^{\frac{ipx}{\hbar}}$, où p est une constante réelle et $i^2 = -1$, est solution. Quel nom donne-t-on à ce type de solution ? Quel est le sens physique de p ? On pourra, en répondant, évoquer les relations de de Broglie. Quelle est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(x)$? Est-ce cohérent avec la mécanique classique ?
6. Soit $\Psi(\vec{r})$ une fonction d'onde décrivant une particule pouvant se déplacer dans l'espace cartésien à trois dimensions. Pourquoi s'attend-t-on, en mécanique quantique, à ce que Ψ soit normée, autrement dit, à ce qu'elle vérifie la relation suivante : $\int d\vec{r} |\Psi(\vec{r})|^2 = 1$? Comment peut-on générer une fonction d'onde normée $\tilde{\Psi}(\vec{r})$ à partir d'une fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ qui ne l'est pas forcément ? Appliquer cette procédure de normalisation à l'oscillateur harmonique unidimensionnel dans son état fondamental, ce dernier étant décrit par la fonction d'onde $\Psi_0(x) = e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$. En utilisant la formule $\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$, on vérifiera que Ψ_0 n'est pas normée puis on en déduira que la fonction d'onde normée de l'état fondamental s'écrit $\tilde{\Psi}_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$.

7. L'orbitale $1s$ de l'atome d'hydrogène vérifie la condition de normalisation suivante :

$\int d\vec{r} |\Psi_{1s}(\vec{r})|^2 = \int_0^{+\infty} dr \rho_{1s}(r) = 1$, où la fonction $\rho_{1s}(r) = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$ (appelée densité radiale) est intégrée sur toutes les valeurs que peut prendre la distance r de l'électron au noyau, a_0 étant le rayon de Bohr. Quelle information concrète fournit cette fonction ? Commenter la valeur de $\rho_{1s}(r)$ en $r = 0$. À quelle distance r_{\max} du noyau se trouve le maximum de $\rho_{1s}(r)$? Commenter le résultat.

8. Exprimer sous forme d'intégrales les valeurs moyennes $\langle x \rangle_{\tilde{\Psi}_0}$ et $\langle p_x \rangle_{\tilde{\Psi}_0}$ de la position et de la quantité de mouvement de l'oscillateur harmonique unidimensionnel dans son état fondamental. On rappelle que la fonction d'onde normée qui décrit ce dernier est $\tilde{\Psi}_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$. Vérifier que les fonctions $x \mapsto x \times (\tilde{\Psi}_0(x))^2$ et $x \mapsto \tilde{\Psi}_0(x) \times \frac{d\tilde{\Psi}_0(x)}{dx}$ sont des fonctions impaires de x . En déduire que $\langle x \rangle_{\tilde{\Psi}_0} = \langle p_x \rangle_{\tilde{\Psi}_0} = 0$.

9. On considère un système quantique à 3 états dont une base orthonormée de l'espace de Hilbert de ces états est notée $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$. On suppose que l'opérateur hamiltonien \hat{H} de ce système est représenté comme suit dans cette base :

$$[\hat{H}] = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{bmatrix}, \quad (1)$$

où α et β sont des nombres réels. On considère également une autre observable A (différente de l'énergie) associée à l'opérateur quantique \hat{A} dont la représentation dans la même base est donnée ci-dessous :

$$[\hat{A}] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Soient deux états quantiques quelconques $|\Phi\rangle = \Phi_1 |u_1\rangle + \Phi_2 |u_2\rangle + \Phi_3 |u_3\rangle$ et $|\chi\rangle = \chi_1 |u_1\rangle + \chi_2 |u_2\rangle + \chi_3 |u_3\rangle$. Montrer que $\hat{A}|\chi\rangle = \chi_2 |u_2\rangle + 2\chi_3 |u_3\rangle$ et $\hat{A}|\Phi\rangle = \Phi_2 |u_2\rangle + 2\Phi_3 |u_3\rangle$, puis que $\langle \Phi | \hat{A} | \chi \rangle = \Phi_2^* \chi_2 + 2\Phi_3^* \chi_3$ et $\langle \chi | \hat{A} | \Phi \rangle = \Phi_2 \chi_2^* + 2\Phi_3 \chi_3^*$. En déduire que $\langle \Phi | \hat{A} | \chi \rangle = \langle \hat{A} \Phi | \chi \rangle$. Que peut-on en conclure ? Était-ce attendu ? Soit l'état quantique $|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|u_1\rangle - |u_2\rangle)$. Qu'obtient-on en appliquant l'opérateur \hat{H} à $|\Psi\rangle$? En déduire que l'énergie mesurée sera $\alpha - \beta$ si le système se trouve dans l'état $|\Psi\rangle$ juste avant la mesure. Une fois cette mesure effectuée, on enchaîne immédiatement avec la mesure de l'observable A . Quel sera le résultat de la mesure ? Si plusieurs résultats sont possibles, donner la probabilité de chacun. On expliquera pour ce faire pourquoi $|u_1\rangle$, $|u_2\rangle$ et $|u_3\rangle$ sont états propres de \hat{A} . Vérifier que le nombre $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$ correspond bien à la valeur moyenne de l'observable A avant la mesure. Expliquer pourquoi, dès lors qu'un opérateur \hat{O} est hermitien, $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$ est forcément un nombre réel.

10. En théorie des perturbations, l'équation de Schrödinger, qui est écrite pour un hamiltonien donné \hat{H} , est résolue à l'aide d'une équation de Schrödinger plus simple à résoudre impliquant un autre hamiltonien \hat{H}_0 . Comment établit-on mathématiquement un lien entre ces deux hamiltoniens ? Comment, en suivant une telle stratégie, finit-on par avoir accès aux énergies de \hat{H} ? Fait-on des approximations en procédant ainsi ? Donner un exemple d'application de la théorie des perturbations.