

---

**Numéro d'étudiant :**

Examen de Mécanique Quantique pour la Chimie – session 1 (cours de L3)

janvier 2024 – Durée de l'épreuve : 60 minutes – Enseignant : Emmanuel Fromager

---

**À LIRE AVANT DE COMMENCER :** *Vous devez répondre directement sur l'énoncé (et non sur une copie). Les documents et les calculatrices ne sont pas autorisés. N'oubliez pas d'inscrire votre numéro d'étudiant en haut.*

---

1. Ecrire l'équation de Schrödinger décrivant un électron en présence de plusieurs noyaux  $A$  de numéro 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? **Réponse : [3 pts]**

2. 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? **Réponse : [1 pt]**

Commenter la valeur de  $\rho_{1s}(r)$  en  $r = 0$ . **Réponse : [1 pt]**

À quelle distance  $r_{\max}$  du noyau se trouve le maximum de  $\rho_{1s}(r)$ ? Commenter le résultat. **Réponse : [2 pts]**

3. 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 :  $[\hat{H}] = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{bmatrix}$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des nombres réels. 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  $|\Psi\rangle$ ? **Réponse : [3 pts]**

En déduire que l'énergie mesurée sera  $\alpha - \beta$  si le système se trouve dans l'état  $|\Psi\rangle$  juste avant la mesure.

**Réponse : [2 pts]**

4. En mécanique classique, une particule de masse  $M$  se déplaçant *librement* à la vitesse  $v$  sur un cercle de rayon *fixe*  $R$  (dans le plan  $xy$ ) a pour moment cinétique orbitaire  $L_z = RMv$ . En déduire que, en mécanique quantique, son opérateur hamiltonien s'écrit  $\hat{H} = \frac{1}{2MR^2} \hat{L}_z^2$ . **Réponse : [1 pt]**

---

On peut montrer que  $\hat{L}_z \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ , où  $i^2 = -1$  et  $\varphi$  est l'angle de rotation sur le cercle. En déduire que les fonctions d'onde  $\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}$ , où  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  est le nombre quantique magnétique orbitaire, sont solutions de l'équation de Schrödinger. Quels sont les niveaux d'énergie associés  $E_m$  ?

**Réponse : [1 pt]**

Pourquoi  $m$  ne prend que des valeurs entières (et pas d'autres valeurs réelles) ?

**Réponse : [1 pt]**

On note  $\nu_m = (E_{m+1} - E_m)/h$ , où  $h = 2\pi\hbar$ , la fréquence d'absorption associée à la transition  $m \rightarrow m + 1$ . On observe en spectroscopie rotationnelle que l'écart  $\nu_{m+1} - \nu_m$  entre deux fréquences d'absorption est constant (c'est-à-dire indépendant de  $m$ ). Retrouve-t-on ce résultat ?

**Réponse : [1 pt]**

En déduire qu'il est possible de mesurer  $R$  qui, dans ce contexte, correspondrait à la longueur de liaison d'une diatomique, par exemple.

**Réponse : [1 pt]**

5. L'hamiltonien d'un ressort quantique de pulsation  $\omega$  peut s'écrire  $\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right)$ , où  $\hat{1}$  est l'opérateur identité. L'opérateur annihilation  $\hat{a}$  et son adjoint  $\hat{a}^\dagger$  (appelé opérateur création) vérifient la relation  $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1}$ . On note  $|\Psi_n\rangle$  un vecteur propre de  $\hat{a}^\dagger \hat{a}$  associé à la valeur propre  $n$  où  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Montrer que  $|\Psi_n\rangle$  est solution de l'équation de Schrödinger associée à l'énergie  $E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$ .

**Réponse : [1 pt]**

Montrer que le commutateur  $[\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger]$  se simplifie comme suit,  $[\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$ .

**Réponse : [1 pt]**

En déduire que  $\hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle - n \hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle = \hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle$ , puis que  $\hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle = |\Psi_{n+1}\rangle$  est solution de l'équation de Schrödinger associée au niveau d'énergie  $E_{n+1}$ .

**Réponse : [1 pt]**

En spectroscopie vibrationnelle, la probabilité que la transition  $n \rightarrow m$  entre les niveaux d'énergie  $E_n$  et  $E_m$  se produise est proportionnelle à  $|V_{mn}|^2$  où le terme dit de couplage  $V_{mn}$  vaut  $V_{mn} = \langle \Psi_m | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | \Psi_n \rangle$ . Montrer que  $V_{mn} = \langle \Psi_{m+1} | \Psi_n \rangle + \langle \Psi_m | \Psi_{n+1} \rangle$ .

**Réponse : [1 pt]**

En déduire la règle de sélection qui dit que les transitions vibrationnelles ne peuvent se faire qu'entre niveaux quantiques adjacents (c'est-à-dire  $n \rightarrow n + 1$  ou  $n \rightarrow n - 1$ ). **Réponse : [1 pt]**