
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 α et β 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]**

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{H}|u_1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{H}|u_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha|u_1\rangle + \beta|u_2\rangle + \beta|u_3\rangle) - \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta|u_1\rangle + \alpha|u_2\rangle + \beta|u_3\rangle),$$

soit $\hat{H}|\Psi\rangle = (\alpha - \beta) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_1\rangle - |u_2\rangle) = (\alpha - \beta)|\Psi\rangle$.

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

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]**

L'énergie classique est purement cinétique et vaut $E_c = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{M}{2} \times \frac{L_z^2}{M^2R^2} = \frac{L_z^2}{2MR^2}$, ce qui donne en mécanique quantique $\hat{H} = \frac{\hat{L}_z^2}{2MR^2}$.

On peut montrer que $\hat{L}_z \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$, où $i^2 = -1$ et φ 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] $\hat{L}_z \Phi_m(\varphi) = -i\hbar \times (im) \times \Phi_m(\varphi) = m\hbar \Phi_m(\varphi)$, donc $\hat{L}_z^2 \Phi_m(\varphi) = \hat{L}_z (\hat{L}_z \Phi_m(\varphi)) = m\hbar \hat{L}_z \Phi_m(\varphi) = m^2 \hbar^2 \Phi_m(\varphi)$, de sorte que $\hat{H} \Phi_m(\varphi) = \frac{m^2 \hbar^2}{2MR^2} \Phi_m(\varphi)$. D'où $E_m = \frac{m^2 \hbar^2}{2MR^2}$.

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

Réponse : [1 pt] *Les valeurs d'angle $\varphi = 0$ et $\varphi = 2\pi$ correspondant au même point sur le cercle, on s'attend à ce que $\Phi_m(\varphi = 0) = \Phi_m(\varphi = 2\pi)$, soit $e^{2i\pi m} = 1$, de sorte que $2\pi m$ doit être un multiple (positif ou négatif) de 2π .*

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] $\frac{E_m}{h} = \frac{m^2 \hbar^2}{8\pi^2 MR^2}$ donc $\nu_m = \frac{h((m+1)^2 - m^2)}{8\pi^2 MR^2} = \frac{(2m+1)h}{8\pi^2 MR^2}$, de sorte que $\nu_{m+1} - \nu_m = \frac{h}{4\pi^2 MR^2}$ est effectivement indépendant de m .

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] *La mesure de l'écart de fréquence $\nu_{m+1} - \nu_m$ donne accès à $\frac{h}{4\pi^2 MR^2}$ et donc (puisque la masse M dépend des noyaux étudiés et est donc connue) à R .*

5. L'hamiltonien d'un ressort quantique de pulsation ω 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] *Comme $\hat{a}^\dagger \hat{a} |\Psi_n\rangle = n |\Psi_n\rangle$ et $\hat{1} |\Psi_n\rangle = |\Psi_n\rangle$, il vient $\hat{H} |\Psi_n\rangle = \hbar\omega \hat{a}^\dagger \hat{a} |\Psi_n\rangle + \frac{\hbar\omega}{2} \hat{1} |\Psi_n\rangle = \hbar\omega n |\Psi_n\rangle + \frac{\hbar\omega}{2} |\Psi_n\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) |\Psi_n\rangle$.*

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] $[\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{a}^\dagger (\hat{a} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a}) = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \hat{1} = \hat{a}^\dagger$.

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] Comme $[\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] |\Psi_n\rangle = \hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle$, on en déduit, en développant le commutateur, que

$\hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle - \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger \hat{a} |\Psi_n\rangle) = \hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle$, où $\hat{a}^\dagger \hat{a} |\Psi_n\rangle = n |\Psi_n\rangle$, ce qui donne l'égalité souhaitée.

Ainsi, $\hat{H} \hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle = \hbar\omega \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle + \frac{\hbar\omega}{2} \hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle = \hbar\omega (\hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle + n \hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle) + \frac{\hbar\omega}{2} \hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle$,

soit $\hat{H} \hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle = \hbar\omega \left((n+1) + \frac{1}{2} \right) \hat{a}^\dagger |\Psi_n\rangle$.

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] $V_{mn} = \langle \Psi_m | \hat{a} | \Psi_n \rangle + \langle \Psi_m | \hat{a}^\dagger | \Psi_n \rangle = \langle \hat{a}^\dagger \Psi_m | \Psi_n \rangle + \langle \Psi_m | \Psi_{n+1} \rangle$, ce qui donne le résultat attendu puisque $\hat{a}^\dagger | \Psi_m \rangle = | \Psi_{m+1} \rangle$.

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] \hat{H} étant hermitien, $\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = 0$ si $m \neq n$. Ainsi, pour que V_{mn} soit différent de zéro (et donc que la probabilité de la transition $n \rightarrow m$ ne soit pas nulle), il faut que $\langle \Psi_{m+1} | \Psi_n \rangle$ ne soit pas nul, ce qui implique que $m+1 = n \Leftrightarrow m = n-1$, ou bien que $\langle \Psi_m | \Psi_{n+1} \rangle$ ne soit pas nul, ce qui implique dans ce cas que $m = n+1$.