Numéro d'étudiant à inscrire sur CE document :

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

janvier 2025 – 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 séparée). Les documents et les calculatrices ne sont pas autorisés.*

---

1. **[5 pts]** Écrire 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 $\mathcal{Z}$ placé au centre du repère cartésien ?

2. **[3 pts]** 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 $\Psi(x) = e^{\frac{\mathrm{i}px}{\hbar}}$, où p est une constante réelle et $\mathrm{i}^2 = -1$, en est solution dans ce cas. Quel nom donne-t-on à ce type de solution ? Quel est le sens physique de p ? Quelle est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(x)$? Commenter le résultat obtenu.

3. **[3 pts]** On s'intéresse à la molécule à un électron H_2^+. Dans le modèle dit de Hückel, l'espace des états de l'électron se réduit aux deux états $|1s_A\rangle$ et $|1s_B\rangle$ dans lesquels l'électron occupe l'orbitale $1s$ du premier hydrogène (H_A) ou du second (H_B), respectivement. La représentation matricielle de l'hamiltonien dans la base $\{|1s_A\rangle, |1s_B\rangle\}$ prend la forme $\left[\hat{H}\right] = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix}$. Vérifier que, dans ce modèle, les solutions de l'équation de Schrödinger s'écrivent $|1\sigma_g\rangle = |1s_A\rangle + |1s_B\rangle$ et $|1\sigma_u\rangle = |1s_A\rangle - |1s_B\rangle$. Indiquer leurs énergies respectives.

4. **[3 pts]** L'opérateur quantique associé à la projection L_z du moment cinétique orbitalaire d'une particule sur l'axe des z s'écrit $\hat{L}_z \equiv -\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial\varphi}$, où $\mathrm{i}^2 = -1$ et φ est l'angle de rotation autour de l'axe des z. Montrer que les fonctions d'onde normées $\Phi_m(\varphi) = \dfrac{e^{\mathrm{i}m\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$, où $m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$ désigne ici le nombre quantique magnétique

orbitalaire, sont fonctions propres de $\hat{L}_z$. On suppose que, juste avant de procéder à la mesure de L_z, la fonction d'onde normée décrivant la particule en rotation est $\Psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(\varphi)$. Montrer, en utilisant la formule d'Euler, $\sin(\varphi) = \frac{e^{\mathrm{i}\varphi} - e^{-\mathrm{i}\varphi}}{2\mathrm{i}}$, que l'état quantique correspondant s'écrit $|\Psi\rangle = \frac{1}{\mathrm{i}\sqrt{2}}\Big(|\Phi_{+1}\rangle - |\Phi_{-1}\rangle\Big)$. Quel(s) résultat(s) peut-on attendre de la mesure de L_z ? Justifiez votre réponse.

5. **[1 pt]** La vibration moléculaire peut être décrite par l'hamiltonien $\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{\hat{\mathbb{1}}}{2}\right)$, où $\hat{\mathbb{1}}$ est l'opérateur identité. L'opérateur annihilation $\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x} + \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{m\hbar\omega}}\hat{p}_x\right)$, où $\mathrm{i}^2 = -1$, et son adjoint $\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x} - \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{m\hbar\omega}}\hat{p}_x\right)$, appelé opérateur création, vérifient la relation $\left[\hat{a}, \hat{a}^\dagger\right] = \hat{\mathbb{1}}$, $\hat{x}$ et $\hat{p}_x$ étant les opérateurs position et quantité de mouvement, respectivement, et m désignant ici la masse (réduite) en mouvement. On note $|\Psi_n\rangle$ un vecteur propre de $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ associé à la valeur propre n où $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Montrer que $|\Psi_n\rangle$ est solution de l'équation de Schrödinger associée au niveau d'énergie $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$. Que vaut l'énergie de l'état fondamental vibrationnel ?

[1 pt] On rappelle que $\hat{x} \equiv x\times$ et $\hat{p}_x \equiv -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$. Soit la fonction d'onde gaussienne normée $\Psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$. Montrer que $\hat{a}\Psi_0(x) = 0$. *On rappelle que* $\frac{\partial e^{-\alpha x^2}}{\partial x} = -2\alpha x\, e^{-\alpha x^2}$. En déduire que $|\Psi_0\rangle$ décrit l'état fondamental.

[1 pt] Les incertitudes sur la mesure de x et p_x dans l'état fondamental sont évaluées comme suit en mécanique quantique : $\Delta x = \sqrt{\langle\Psi_0|\hat{x}^2|\Psi_0\rangle - \langle\Psi_0|\hat{x}|\Psi_0\rangle^2}$ et $\Delta p_x = \sqrt{\langle\Psi_0|\hat{p}_x^2|\Psi_0\rangle - \langle\Psi_0|\hat{p}_x|\Psi_0\rangle^2}$. Vérifier que $\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right) = \hat{x}$ et $\mathrm{i}\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\left(\hat{a}^\dagger - \hat{a}\right) = \hat{p}_x$.

[2 pts] Expliquer pourquoi $\left\langle\Psi_0\middle|\hat{a}^\dagger\middle|\Psi_0\right\rangle = \langle\Psi_0|\hat{a}|\Psi_0\rangle^* = 0$.

[3 pts] Montrer que $\left\langle\Psi_0\middle|\left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right)^2\middle|\Psi_0\right\rangle = \mathrm{i}^2\left\langle\Psi_0\middle|\left(\hat{a}^\dagger - \hat{a}\right)^2\middle|\Psi_0\right\rangle = \left\langle\Psi_0\middle|\hat{a}\hat{a}^\dagger\middle|\Psi_0\right\rangle = \left\langle\Psi_0\middle|\hat{\mathbb{1}} + \hat{a}^\dagger\hat{a}\middle|\Psi_0\right\rangle = 1$. En déduire la valeur du produit $\Delta x \Delta p_x$. En quoi cette valeur est remarquable ?