
Chimie Quantique — Travaux dirigés

L3 Chimie, Année académique 2022–2023 à l'Université de Lorraine

Mots-clés : Mécanique et chimie quantiques, spectroscopie atomique et moléculaire

1 Vecteurs & opérateurs

NB : dans ce qui suit, a, b, c, ω et α sont des constantes, tandis que x, y, z et t sont des variables (réelles ou complexes selon le contexte).

PROBLÈME 1.1 — Montrer l'inégalité de Cauchy-Schwarz : soient u et v deux fonctions à valeur complexe, ou deux vecteurs à composantes complexes. Nous avons

$$|\langle u, v \rangle|^2 \leq \|u\|^2 \|v\|^2.$$

Pour ce faire, on peut commencer par supposer que v est différent du vecteur nul, et généraliser ensuite.

PROBLÈME 1.2 — Montrer que le module du produit scalaire de deux vecteurs normalisés est compris entre 0 et 1. Dans le cas de fonctions à valeurs réelles ou de vecteurs à composantes réelles, montrer que le produit scalaire de deux de ces objets a une valeur comprise entre -1 et 1 .

PROBLÈME 1.3 — Soient \hat{A} et \hat{B} deux opérateurs. Montrer que

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger.$$

PROBLÈME 1.4 — Evaluer $g(\cdot) = (\hat{A}f)(\cdot)$, où \hat{A} et f sont donnés par

\hat{A}	$f(\cdot)$
$\frac{d^3}{dx^3} + x^3 \hat{1}$	e^{-ax}
$\int_0^1 dx$	$x^3 - 2x + 3$
$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$	$x^3 y^2 z^4$

PROBLÈME 1.5 — Dites si les opérateurs suivants sont linéaires ou non linéaires :

$$\hat{A}f(x) = [f(x)]^2 \text{ [prise du carré]}$$

$$\hat{A}f(x) = f^*(x) \text{ [prise du complexe conjugué]}$$

$$\hat{A}f(x) = 0 \text{ [multiplication par zéro]}$$

$$\hat{A}f(x) = [f(x)]^{-1} \text{ [prise de l'inverse]}$$

$$\hat{A}f(x) = f(0) \text{ [prise de la valeur en zéro]}$$

$$\hat{A}f(x) = \ln f(x) \text{ [prise du logarithme naturel]}$$

PROBLÈME 1.6 — Dans chaque cas, montrer que f est fonction propre de l'opérateur donné, et trouver la valeur propre.

\hat{A}	$f(\cdot)$
$\frac{d^2}{dx^2}$	$\cos(\omega x)$
$\frac{d}{dt}$	$e^{i\omega t}$
$\frac{d^2}{dx^2} + 2\frac{d}{dx} + 3\hat{1}$	$e^{\alpha x}$
$\frac{\partial}{\partial y}$	$x^2 e^{6y}$

PROBLÈME 1.7 — Montrer que $\cos(ax)\cos(by)\cos(cz)$ est fonction propre de

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

appelé opérateur laplacien. Trouver la valeur propre correspondante.

PROBLÈME 1.8 — Ecrire \hat{A}^2 pour

$$\hat{A} = \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\hat{A} = \frac{d}{dx} + x\hat{1}$$

$$\hat{A} = \frac{d^2}{dx^2} - 2x\frac{d}{dx} + \hat{1}$$

PROBLÈME 1.9 — Soit $\delta_{n,m}$ le delta de Kronecker, défini comme étant égal à 1 lorsque $m = n$ et à 0 lorsque $m \neq n$. Montrer que

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n \delta_{n,m} = c_m$$

et que

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} a_n b_m \delta_{n,m} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n b_n.$$

PROBLÈME 1.10 — Déterminer si ces paires d'opérateurs commutent ou pas :

\hat{A}	\hat{B}
$\frac{d}{dx}$	$\frac{d^2}{dx^2} + 2\frac{d}{dx}$
$x\hat{1}$	$\frac{d}{dx}$
$x^2\frac{d}{dx}$	$\frac{d^2}{dx^2}$

PROBLÈME 1.11 — En algèbre ordinaire, $(P+Q)(P-Q) = P^2 - Q^2$. Développer $(\hat{P}+\hat{Q})(\hat{P}-\hat{Q})$. Dans quelles conditions trouvons-nous le même résultat qu'en algèbre ordinaire ?

PROBLÈME 1.12 — Evaluer les commutateurs des paires d'opérateurs suivantes :

\hat{A}	\hat{B}
$\frac{d^2}{dx^2}$	$x\hat{1}$
$\frac{d}{dx} - x\hat{1}$	$\frac{d}{dx} + x\hat{1}$
$\frac{d^2}{dx^2} - x\hat{1}$	$\frac{d}{dx} + x^2\hat{1}$

PROBLÈME 1.13 — Montrer que les valeurs propres d'un opérateur hermitien non-dégénéré sont réelles et que ses vecteurs propres sont orthogonaux deux à deux.

PROBLÈME 1.14 — Montrer qu'un opérateur différentiel

$$\hat{A} = \frac{d}{dx}$$

vivant dans un espace de fonctions de carré sommable est anti-hermitien. Montrer ensuite que toute puissance impaire (respectivement, paire) d'un tel opérateur est anti-hermitienne (respectivement, hermitienne).

PROBLÈME 1.15 — Pour l'opérateur \hat{A} de la question 1.14, montrer que $-i\hbar \hat{A}$ est hermitien, et que $i\hat{A}^2$ est anti-hermitien.

2 Aube de la mécanique quantique

PROBLÈME 2.1 — Calculer en joule l'énergie d'un photon ayant pour longueur d'onde de de Broglie $\lambda = 100$ pm.

PROBLÈME 2.2 — Calculer la longueur d'onde de de Broglie d'un mobile de 140 g se déplaçant à 40 m s^{-1} .

PROBLÈME 2.3 — Calculer la longueur d'onde de de Broglie associée à un électron se déplaçant à 1,00 % de la vitesse de la lumière.

PROBLÈME 2.4 — Sachant que l'énergie d'extraction du sodium métallique est égale à 1,82 eV, calculer la fréquence de seuil ν_0 du sodium.

PROBLÈME 2.5 — Quand on expose une surface de lithium à un faisceau lumineux, l'énergie cinétique des électrons éjectés est de $2,935 \times 10^{-19} \text{ J}$ pour $\lambda = 300,0 \text{ nm}$ et de $1,280 \times 10^{-19} \text{ J}$ pour $\lambda = 400,0 \text{ nm}$. Calculez, à partir de ces données, (a) la constante de Planck, (b) la fréquence de seuil et (c) l'énergie d'extraction du lithium.

PROBLÈME 2.6 — Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène postule que l'électron de cet atome se meut sur des orbites circulaires dont la circonférence est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde de de Broglie de l'électron. En rendant égales les normes des forces centrifuges et coulombiennes dans ce modèle, donner l'expression *quantifiée* (i.e., discrétisée) du rayon et de l'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène dans la $n^{\text{ième}}$ orbite de Bohr.

PROBLÈME 2.7 — Calculer la valeur du rayon de la première orbite de Bohr, ainsi que la valeur de l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène selon le modèle de Bohr.

PROBLÈME 2.8 — Montrer que le modèle de Bohr permet de déduire une formule similaire à celle de Rydberg pour l'énergie des transitions électroniques dans l'atome d'hydrogène. Comparez la valeur de la constante de Rydberg expérimentale ($109\,677,6 \text{ cm}^{-1}$) au coefficient prédit par le modèle de Bohr.

PROBLÈME 2.9 — Calculer l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène depuis son état électronique fondamental selon ce modèle.

PROBLÈME 2.10 — Généraliser la quantification de l'énergie électronique de Bohr aux hydrogénoïdes.

PROBLÈME 2.11 — Calculer l'énergie d'ionisation de He^+ depuis son état électronique fondamental selon le modèle de Bohr.

PROBLÈME 2.12 — Calculer le nombre de photons existant dans un jet lumineux de 2,00 mJ à (a) $1,06 \mu\text{m}$, (b) 537 nm, et (c) 266 nm.

PROBLÈME 2.13 — Un atome d'hydrogène à l'état fondamental absorbe un photon de lumière dont la longueur d'onde est 97,2 nm. Il émet ensuite un photon dont la longueur d'onde est de 486 nm. Quel est l'état final de l'atome d'hydrogène en question ?

PROBLÈME 2.14 — Calculer les longueurs d'onde limites des raies des séries de Lyman, Balmer et Paschen.

PROBLÈME 2.15 — Calculer la longueur d'onde de de Broglie d'un (a) électron ayant une

énergie cinétique de 100 eV, (b) un proton ayant une énergie cinétique de 100 eV et (c) un électron situé sur la première orbite de Bohr d'un atome d'hydrogène.

3 Postulats et conséquences

PROBLÈME 3.1 — Partir de l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

pour déduire l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

pour les états stationnaires.

PROBLÈME 3.2 — Construire l'expression de l'opérateur hamiltonien dans le cas unidimensionnel et vérifier que cet opérateur a bien les dimensions d'une énergie. Déduire l'expression de l'opérateur impulsion dans le cas unidimensionnel.

PROBLÈME 3.3 — Démontrer la relation d'incertitude généralisée pour deux observables

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right)^2.$$

PROBLÈME 3.4 — À partir de ce résultat, déduire, dans le cas unidimensionnel,

$$\sigma_x \sigma_{p_x} \geq \frac{\hbar}{2}.$$

PROBLÈME 3.5 — Quelle est l'incertitude sur la vitesse d'un objet de 100 kg astreint à se déplacer dans un intervalle de 10 m ? Quelle est l'incertitude sur la position d'un mobile de 140 g se déplaçant à 40 ms⁻¹ sachant que son impulsion est mesurée à 10⁻⁶ % de précision ?

PROBLÈME 3.6 — Quelle est l'incertitude sur la vitesse si nous souhaitons localiser l'électron non-relativiste à l'intérieur de l'atome, c'est-à-dire que l'on fixe un Δx égal à 50 pm et que la masse utilisée est celle de l'électron "au repos" ?

PROBLÈME 3.7 — Soit une fonction f qui peut se développer en série entière comme

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} f^{(k)}(0) x^k \text{ avec } f^{(k)}(0) = \left. \frac{d^k}{dx^k} f(x) \right|_{x=0}.$$

On définit la fonction d'opérateur par ce même développement où on a remplacé la variable de f par un opérateur \hat{A} :

$$f(\hat{A}) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} f^{(k)}(0) \hat{A}^k,$$

avec les mêmes coefficients $f^k(0)$. Montrer que

$$e^{\hat{A}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^k}{k!}.$$

Montrer également que, dans le cas général, $e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}$, $e^{\hat{B}}e^{\hat{A}}$ et $e^{\hat{A}+\hat{B}}$ ne sont pas égaux. À quelle condition ces trois opérateurs sont-ils égaux ?

PROBLÈME 3.8 — Soit le problème aux valeurs propres suivant : $\hat{A}\varphi_n = a_n\varphi_n$ avec $n \in \mathbb{N}^*$. Montrer que les φ_n sont également fonctions propres de $f(\hat{A})$ pour une fonction f quelconque. Donner l'expression des valeurs propres de $e^{\hat{A}}$.

PROBLÈME 3.9 — Soit \hat{A} un opérateur indépendant du temps. Donner l'expression de la dérivée de $e^{\hat{A}t}$ par rapport au temps. Vérifier ensuite que, si la fonction d'onde d'un système à l'instant t_0 s'écrit $\Psi(\mathbf{r}, t_0)$, celle à l'instant t s'écrit

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{U}(t, t_0)\Psi(\mathbf{r}, t_0) \quad \text{avec} \quad \hat{U}(t, t_0) = \exp_e \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0) \right].$$

À quelle équation obéit l'opérateur évolution \hat{U} ?

PROBLÈME 3.10 — Connaissant la valeur de la fonction d'onde d'un système au temps t_0 ,

$$\Psi(\mathbf{r}, t_0) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{r}),$$

les φ_n étant les fonctions propres de l'hamiltonien, déduire à l'aide de l'opérateur d'évolution ci-dessus la valeur de la fonction d'onde à l'instant t .

PROBLÈME 3.11 — Montrer que la norme d'un vecteur d'état dépendant du temps — c'est-à-dire obéissant à l'équation de Schrödinger dépendante du temps, avec un hamiltonien hermitien — ne dépend pas du temps.

PROBLÈME 3.12 — Montrer, dans le cas général d'un état $|\psi\rangle$ non-nécessairement superposé que, pour une observable quelconque,

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle_\psi}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}(t)] \rangle_\psi + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle_\psi.$$

Définir ce qu'est une *constante du mouvement* en mécanique quantique. Appliquez la relation ci-dessus dans le cas où $\hat{A} = \hat{H}$ avec un potentiel indépendant du temps, ainsi que dans le cas $\hat{A} = \hat{\mathbb{I}}$.

PROBLÈME 3.13 — En déduire le théorème d'Ehrenfest qui pose, pour un potentiel scalaire stationnaire,

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{R}} \rangle_\psi = \frac{1}{m} \langle \hat{\mathbf{P}} \rangle_\psi \quad \text{et} \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{P}} \rangle_\psi = - \langle \nabla \hat{V}(\hat{\mathbf{R}}) \rangle_\psi.$$

PROBLÈME 3.14 — Soient $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ deux états normalisés et orthogonaux. Montrer qu'une superposition linéaire de ces deux états ne s'interprète pas comme un mélange statistique de ces

deux états quant à la probabilité d'obtenir un résultat de mesure portant sur une observable.

PROBLÈME 3.15 — Montrer les conséquences d'une superposition linéaire d'états stationnaires sur la densité de probabilité en un point, ainsi que sur l'espérance d'une observable quelconque et sur la probabilité d'obtenir un résultat de mesure portant sur une observable quelconque.

4 Modèles simples

PROBLÈME 4.1 — Montrer que $[n \in \mathbb{N} \text{ et } \Re(\beta) > 0]$:

$$\int_0^\infty dx x^n e^{-\beta x} = \frac{n!}{\beta^{n+1}}.$$

Une possibilité pour y arriver est d'utiliser une preuve par récurrence.

PROBLÈME 4.2 — Indiquer, parmi les fonctions suivantes, lesquelles sont normalisables dans l'intervalle précisé :

- (a) $x \mapsto e^{-x^2/2}$ sur \mathbb{R}
- (b) $x \mapsto e^x$ sur \mathbb{R}_+
- (c) $\theta \mapsto e^{i\theta}$ sur $[0; 2\pi]$
- (d) $x \mapsto \sinh(x)$ sur \mathbb{R}_+
- (e) $x \mapsto xe^{-x}$ sur \mathbb{R}_+

Normaliser celles qui peuvent l'être. Les autres fonctions d'onde sont-elles satisfaisantes pour une interprétation physique directe ? On donne

$$\int_0^\infty dx e^{-ax^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \text{ avec } (a > 0)$$

PROBLÈME 4.3 — Indiquer, parmi les fonctions suivantes, celles qui sont normalisées sur l'espace à deux dimensions précisé :

- (a) $(x, y) \mapsto e^{-(x^2+y^2)/2}$ avec $(x, y) \in \mathbb{R}_+^2$
- (b) $(x, y) \mapsto e^{-(x+y)/2}$ avec $(x, y) \in \mathbb{R}_+^2$
- (c) $(x, y) \mapsto \gamma \sin(\pi x/a) \sin(\pi y/b)$ avec $x \in [0; a]$, $y \in [0; b]$, et

$$\gamma = \left(\frac{4}{ab}\right)^{1/2}$$

Normaliser celles qui ne le sont pas. Pour cela, on donne $[\alpha \text{ et } C \text{ sont deux constantes scalaires}]$:

$$\int dx \sin^2(\alpha x) = \left[x \mapsto \frac{x}{2} - \frac{\sin(2\alpha x)}{4\alpha} + C \right]$$

PROBLÈME 4.4 — Parmi les fonctions suivantes, déterminer lesquelles sont acceptables en tant que fonction pouvant représenter un état quantique physique, dans l'intervalle considéré :

- (a) $x \mapsto 1/x$ sur \mathbb{R}_+

- (b) $x \mapsto e^{-2x} \sinh(x)$ sur \mathbb{R}_+
- (c) $x \mapsto e^{-x} \cos(x)$ sur \mathbb{R}_+
- (d) $x \mapsto e^x$ sur \mathbb{R} .

PROBLÈME 4.5 — Trouver la constante de normalisation des fonctions propres de l'hamiltonien d'une particule libre dans une boîte unidimensionnelle linéaire, et montrer que ces fonctions sont orthogonales deux à deux.

PROBLÈME 4.6 — Soit une particule dans une boîte unidimensionnelle de longueur a . Calculer la probabilité de trouver cette particule à une position entre 0 et $a/2$.

PROBLÈME 4.7 — À l'aide de l'identité trigonométrique $\sin(2\theta) = 2 \sin(\theta) \cos(\theta)$, montrer que

$$\int_0^a dx \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = 0.$$

PROBLÈME 4.8 — Calculer l'espérance et la déviation standard sur la mesure de la position et l'impulsion d'une particule libre dans une boîte unidimensionnelle linéaire, et calculer le produit des deux déviations standards. Pour cela, on donne [α et C sont deux constantes scalaires] :

$$\int dx x \sin^2(\alpha x) = \left[x \mapsto \frac{x^2}{4} - \frac{x \sin(2\alpha x)}{4\alpha} - \frac{\cos(2\alpha x)}{8\alpha^2} + C \right]$$

et

$$\int dx x^2 \sin^2(\alpha x) = \left[x \mapsto \frac{x^3}{6} - \left(\frac{x^2}{4\alpha} - \frac{1}{8\alpha^3} \right) \sin(2\alpha x) - \frac{x \cos(2\alpha x)}{4\alpha^2} + C \right].$$

PROBLÈME 4.9 — Le potentiel du puits infini est symétrique par rapport à $a/2$. Vérifier que ses solutions φ_n sont symétriques ou anti-symétriques par rapport à cette valeur selon la parité de l'indice n .

PROBLÈME 4.10 — Considérer le problème de la particule libre dans une boîte unidimensionnelle linéaire dont les murs sont situés en $(x = -a)$ et en $(x = a)$. Montrer que les énergies sont égales à celles d'une boîte située entre $(x = 0)$ et $(x = 2a)$, mais que les fonctions propres de l'hamiltonien ne sont plus les mêmes et que, dans ce cas, elles s'écrivent

$$\psi_n(x) = \frac{1}{a^{1/2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{2a}\right)$$

lorsque n est pair, et

$$\psi_n(x) = \frac{1}{a^{1/2}} \cos\left(\frac{n\pi x}{2a}\right)$$

lorsque n est impair. Le fait que les fonctions semblent dépendre de la position des murs est-il un problème ?

PROBLÈME 4.11 — On considère une particule de masse m astreinte à se déplacer dans le potentiel $V_\infty(x, y)$ égal à zéro si $(0 < x < a)$ et $(0 < y < b)$ et à l'infini dans le contraire. **1.** Vérifier que ce potentiel peut s'écrire sous la forme séparable

$$V_\infty(x, y) = V_\infty^x(x) + V_\infty^y(y),$$

où l'on explicitera $V_\infty^x(x)$ et $V_\infty^y(y)$. **2.** En déduire les énergies et les solutions du puits infini bidimensionnel. **3.** Si $(a = b)$, calculer en unités $\hbar^2/(2ma^2)$ les quatre premiers niveaux d'énergie, ainsi que leur dégénérescence. On explicitera, pour chacun de ces niveaux, les indices n_x et n_y associés.

PROBLÈME 4.12 — Donner l'expression des énergies et des fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire pour une particule libre dans une boîte tridimensionnelle (non-nécessairement cubique).

PROBLÈME 4.13 — Soient x , y et z les trois coordonnées cartésiennes et q_1 , q_2 et q_3 trois coordonnées curvilignes. Un élément de volume dV dans ce système de coordonnées se calcule comme

$$dV = \prod_{i=1}^3 h_i dq_i,$$

avec

$$h_i^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial q_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q_i} \right)^2.$$

Le laplacien s'écrit, dans le système de coordonnées curvilignes,

$$\hat{\Delta} = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{h_1 h_3}{h_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \right) \right].$$

1. Les coordonnées *cylindriques circulaires* (r, ϕ, z) sont définies comme

$$0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \phi < 2\pi, \quad -\infty < z < \infty,$$

avec la correspondance avec les coordonnées cartésiennes suivante :

$$x = r \cos(\phi), \quad y = r \sin(\phi), \quad z = z.$$

Déduire que le laplacien en coordonnées *polaires planes* (r, ϕ) de celui en coordonnées cylindriques en posant que la valeur de z est constante et égale à zéro.

2. Les coordonnées *sphériques polaires* (r, θ, ϕ) sont définies comme

$$0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi < 2\pi,$$

avec la correspondance avec les coordonnées cartésiennes suivante :

$$x = r \sin(\theta) \cos(\phi), \quad y = r \sin(\theta) \sin(\phi), \quad z = r \cos(\theta).$$

Construire un élément de volume dV en coordonnées sphériques polaires, ainsi que l'opérateur laplacien. Calculer le volume d'une sphère.

PROBLÈME 4.14 — Sachant que, si s , t , u et v sont quatre vecteurs,

$$\langle s \times t, u \times v \rangle = \langle s, u \rangle \langle t, v \rangle - \langle s, v \rangle \langle t, u \rangle,$$

qu'en mécanique classique le vecteur moment cinétique (de norme L) est défini comme le produit vectoriel du vecteur position et du vecteur impulsion ($\mathbf{r} \times \mathbf{p}$) et que, pour une particule de masse au repos m en mouvement de rotation avec un rayon r variable ou non, son moment d'inertie

est défini par $I = mr^2$, montrer qu'en mécanique classique, l'énergie cinétique s'exprime comme

$$T = \frac{L^2}{2I}.$$

PROBLÈME 4.15 — Donner l'expression de l'opérateur moment cinétique orbitalaire en mécanique quantique en coordonnées cartésiennes et montrer qu'il est hermitien.

PROBLÈME 4.16 — Calculer le commutateur entre toutes les paires de composantes (x , y et z) de l'opérateur moment cinétique orbitalaire. En déduire l'expression du produit vectoriel de l'opérateur moment cinétique avec lui-même en mécanique quantique.

PROBLÈME 4.17 — Montrer que chaque composante (x , y et z) de l'opérateur moment cinétique orbitalaire commute avec le carré de l'opérateur moment cinétique orbitalaire.

PROBLÈME 4.18 — Considérer le problème aux valeurs propres

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = -m^2\Phi(\phi),$$

m étant un nombre réel (ni imaginaire ni complexe). Les deux fonctions propres dégénérées de $\hat{A} = d^2/d\phi^2$ avec pour valeur propre $-m^2$ sont définies comme

$$\Phi_m(\phi) = e^{im\phi} \text{ et } \Phi_{-m}(\phi) = e^{-im\phi}.$$

Montrer que toute combinaison linéaire de ces deux fonctions propres est également une fonction propre de \hat{A} avec la même valeur propre que Φ_m et Φ_{-m} .

PROBLÈME 4.19 — Trouver la constante de normalisation des fonctions propres de l'hamiltonien d'une particule libre sur un cercle.

PROBLÈME 4.20 — Montrer qu'ainsi les fonctions propres de l'hamiltonien d'une particule libre sur un cercle forment une base orthonormée.

PROBLÈME 4.21 — L'équation de Legendre associée s'écrit [β et m sont des constantes] :

$$\sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) + (\beta \sin^2(\theta) - m^2) \Theta(\theta) = 0$$

avec, dans le cas de la particule sur une sphère ou du rotateur rigide tridimensionnel,

$$\beta = \frac{2IE}{\hbar^2}.$$

Poser $x := \cos(\theta)$ et $P(x) := \Theta(\theta)$ et montrer que l'équation de Legendre associée devient

$$(1 - x^2) \frac{d^2}{dx^2} P(x) - 2x \frac{d}{dx} P(x) + \left[\beta - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] P(x) = 0.$$

La résolution de cette équation fait apparaître que β doit être égal à une constante, $\ell(\ell + 1)$, avec $\ell \in \mathbb{Z}$.

PROBLÈME 4.22 — Les harmoniques sphériques non-normalisées sont des fonctions définies par

$$(\theta, \phi) \mapsto \tilde{Y}_\ell^m(\theta, \phi) = (-1)^{(m-|m|)/2} P_\ell^{|m|}[\cos(\theta)] e^{im\phi}.$$

avec les $P_\ell^{|m|}$ appelées fonctions de Legendre associées vérifiant la relation d'orthogonalité et les deux relations de récurrence suivantes [on pose $u = \cos(\theta)$, $P_0^0(u) = 1$, et $P_1^0(u) = u$] :

Orthogonalité

$$\int_{-1}^1 du P_\ell^{|m|}(u) P_{\ell'}^{|m|}(u) = \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+|m|)!}{(\ell-|m|)!} \delta_{\ell,\ell'}.$$

Récurrence I

$$(\ell - |m| + 1) P_{\ell+1}^{|m|}(u) = (2\ell + 1) u P_\ell^{|m|}(u) - (\ell + |m|) P_{\ell-1}^{|m|}(u).$$

Récurrence II

$$P_\ell^{|m|+1}(u) = (1 - u^2)^{-1/2} [(\ell - |m|) u P_\ell^{|m|}(u) - (\ell + |m|) P_{\ell-1}^{|m|}(u)].$$

Montrer que les harmoniques sphériques normalisées s'écrivent

$$(\theta, \phi) \mapsto Y_\ell^m(\theta, \phi) = (-1)^{(m-|m|)/2} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}[\cos(\theta)] e^{im\phi}.$$

et donner l'expression des harmoniques sphériques Y_0^0 , Y_1^0 , Y_1^{-1} , Y_1^1 , Y_2^0 , Y_2^{-2} , Y_2^{-1} , Y_2^1 et Y_2^2 .

PROBLÈME 4.23 — Les harmoniques sphériques satisfont la relation d'orthonormalité

$$\langle Y_{\ell'}^{m'} | Y_\ell^m \rangle = \delta_{\ell',\ell} \delta_{m',m}.$$

Montrer que

$$\cos(\theta) Y_\ell^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{\ell+m+1}{(2\ell+1)(2\ell+3)(\ell-m+1)}} Y_{\ell+1}^m(\theta, \phi) + \sqrt{\frac{(\ell-|m|)(\ell+|m|)}{(2\ell-1)(2\ell+1)}} Y_{\ell-1}^m(\theta, \phi),$$

et que

$$\langle Y_{\ell'}^{m'} | \cos(\theta) | Y_\ell^m \rangle \propto \delta_{|\ell'-\ell|,1} \delta_{m,m'}.$$

PROBLÈME 4.24 — Donner l'équation aux valeurs propres des opérateurs \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z dans le cas — pour \hat{H} — de la particule libre sur une sphère et du rotateur rigide tridimensionnel, en explicitant l'expression des valeurs propres.

PROBLÈME 4.25 — Prouver par l'absurde que $|m| \leq \ell$.

PROBLÈME 4.26 — Prouver que Y_0^0 , Y_1^0 et $-Y_1^1$ sont normalisées et orthogonales deux à deux.

PROBLÈME 4.27 — Prouver que Y_1^{-1} est normalisée et orthogonale à Y_2^1 .

PROBLÈME 4.28 — Prouver que Y_0^0 , Y_1^0 , $-Y_1^1$, et Y_1^{-1} sont fonctions propres de \hat{L}^2 .

PROBLÈME 4.29 — Montrer que Y_1^{-1} n'est pas fonction propre de

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(-\sin(\phi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot(\theta) \cos(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} \right).$$

PROBLÈME 4.30 — Montrer que le spectre d'absorption rotationnel d'une molécule diatomique est constitué d'une série de raies équidistantes lorsque modélisé par un rotateur rigide, sachant que dans le cadre d'un tel modèle les transitions se produisent entre niveaux adjacents. Cette dernière affirmation sera démontrée dans un exercice ultérieur.

PROBLÈME 4.31 — Montrer que les transitions entre niveaux de rotation d'une molécule diatomique modélisée par un rotateur rigide se produisent dans la région des micro-ondes ou dans l'infrarouge lointain pour une molécule diatomique dont la valeur du moment d'inertie est de 5×10^{-46} kg m².

PROBLÈME 4.32 — Construire, à partir du modèle classique, le potentiel harmonique

$$V(x) = \frac{\mu\omega^2 x^2}{2}$$

utilisé dans l'hamiltonien quantique de l'oscillateur harmonique linéaire, avec $\omega = (k/\mu)^{1/2}$. Montrer que k s'exprime en J/m².

PROBLÈME 4.33 — On considère un oscillateur harmonique à deux dimensions décrit par l'hamiltonien

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{\mu\omega^2}{2}(x^2 + y^2)\hat{1}.$$

1. Quels sont les niveaux d'énergie \mathcal{E}_N de cet oscillateur et leur degré de dégénérescence g_N ? Ici, N est le nombre total de quanta d'excitation. Écrire l'expression des fonctions propres correspondant aux trois premiers niveaux d'énergie. 2. Montrer que l'opérateur

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

est hermitien et qu'il commute avec \hat{H} .

PROBLÈME 4.34 — Les polynômes d'Hermite obéissent à la relation de récurrence

$$H_{n+1}(y) = 2yH_n(y) - 2nH_{n-1}(y) \quad \text{avec} \quad (n \in \mathbb{N})$$

avec la convention $H_0(y) = 1$ et $H_1(y) = 2y$. Trouver H_3 .

PROBLÈME 4.35 — Les polynômes d'Hermite constituent une famille de polynômes orthogonaux vérifiant la relation

$$\int_{\mathbb{R}} dy H_n(y) e^{-y^2} H_m(y) = 2^n \sqrt{\pi} n! \delta_{n,m}.$$

À partir de ce résultat, normaliser les fonctions propres de l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique linéaire

$$x \mapsto \varphi_n(x) = e^{-\alpha^2 x^2/2} H_n(\alpha x)$$

avec

$$\alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}.$$

PROBLÈME 4.36 — À l'aide de la relation de récurrence entre polynômes d'Hermite, démontrer la relation de récurrence entre fonctions propres de l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique linéaire

$$\sqrt{n+1}\varphi_{n+1}(x) = \sqrt{\frac{2\mu\omega}{\hbar}} x \varphi_n(x) - \sqrt{n}\varphi_{n-1}(x).$$

PROBLÈME 4.37 — Sachant que

$$\frac{d}{dy} H_n(y) = 2n H_{n-1}(y)$$

montrer la seconde relation de récurrence entre fonctions propres de l'oscillateur harmonique linéaire

$$\sqrt{n+1}\varphi_{n+1}(x) = -\sqrt{\frac{2\hbar}{\mu\omega}} \frac{d}{dx} \varphi_n(x) + \sqrt{n}\varphi_{n-1}(x).$$

PROBLÈME 4.38 — Sachant que, si a est un réel strictement positif,

$$\int_{\mathbb{R}} dx x^2 e^{-ax^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}},$$

prouver que les deux fonctions propres de l'oscillateur harmonique linéaire de plus basse énergie, φ_0 et φ_1 , sont normalisées et orthogonales.

PROBLÈME 4.39 — En utilisant les relations de récurrence entre polynômes d'Hermite données précédemment montrer que

$$\frac{d}{dy} H_n(y) = 2y H_n(y) - H_{n+1}(y).$$

PROBLÈME 4.40 — L'énergie potentielle $V(R)$ de la molécule diatomique HCl peut être décrite par la fonction de Morse :

$$V(r) = D \left(1 - e^{-\alpha(R-R_{\text{eq}})}\right)^2 - D,$$

avec $D = 7.31 \cdot 10^{-19}$ J, $\alpha = 1.82 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ et $R_{\text{eq}} = 1.25 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. **1.** On effectue un développement au second ordre du potentiel autour de la position d'équilibre R_{eq} :

$$V(R) = V_{\text{eq}} + \frac{1}{2} V''_{\text{eq}} \times (R - R_{\text{eq}})^2 + \mathcal{O}(3).$$

Exprimer V''_{eq} en fonction de D et α . **2.** On rappelle que les valeurs propres de l'équation de Schrödinger stationnaire pour l'oscillateur harmonique linéaire a des valeurs propres quantifiées

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \text{ avec } n \in \mathbb{N}.$$

Donner, en eV, l'énergie des quatre premiers niveaux vibrationnels de la molécule. Comparer aux énergies exactes du potentiel de Morse :

$$E_n = -D \left[1 - \frac{\alpha \hbar}{2\mu D} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^2.$$

PROBLÈME 4.41 — On se propose dans cet exercice d'étudier la spectroscopie vibrationnelle de la molécule HCN. **1.** Combien de modes normaux cette molécule possède-t-elle ? **2.** [Facultative car nécessite des connaissances en théorie des groupes] En utilisant la table de caractères de $C_{\infty v}$, déduire les modes de vibration.

$C_{\infty v}$	E	$2C_\phi$	$\infty\sigma_v$	Λ	
Σ^+	1	1	1	0	z $x^2 + y^2; z^2$
Σ^-	1	1	-1	0	R_z
Π	2	$2\cos\phi$	0	1	$(x, y), (R_x, R_y)$ (xz, yz)
Δ	2	$2\cos 2\phi$	0	2	$(x^2 - y^2; xy)$
Φ	2	$2\cos 3\phi$	0	3	
...		

3. En première approximation, on peut décrire le mouvement de pliage de la molécule HCN par celui de l'atome d'hydrogène dans un plan perpendiculaire à l'axe de la molécule, et passant par sa position d'équilibre ($x = 0, y = 0$). Écrire en coordonnées cartésiennes (x, y) l'hamiltonien associé à ce mouvement. On notera $V(x, y)$ l'énergie potentielle ressentie par l'atome H. Justifier pourquoi on peut écrire ce potentiel sous la forme

$$V(x, y) = V_0 + \frac{k}{2}(x^2 + y^2)$$

dans une approximation harmonique. **4.** Écrire l'hamiltonien sous une forme séparable et en déduire l'expression de l'énergie totale de ces deux oscillateurs en fonction de n_x et n_y , nombres de quanta de vibration dans chacun d'entre eux (on utilisera la notation $\omega = \sqrt{k/\mu_{H,CN}}$). **5.** Quelle est la dégénérescence g_N du niveau associé $N = n_x + n_y$ quanta ? **6.** [Facultative car nécessite des connaissances en théorie des groupes] D'après la théorie des groupes, chaque niveau d'énergie vibrationnel doit correspondre à une ou plusieurs représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule. En vous aidant de la forme des fonctions propres de l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique linéaire,

$$\varphi_0(x) \propto e^{-\alpha x^2}, \quad \varphi_1(x) \propto x e^{-\alpha x^2}, \quad \varphi_2(x) \propto (4x^2 - 2) e^{-\alpha x^2},$$

déterminer les représentations irréductibles associées aux trois premiers niveaux d'énergie.

7. On considère maintenant l'anharmonicité qui modifie l'énergie de chaque oscillateur selon

$$E_n^{\text{anh}} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 A$$

avec $A \ll \hbar \omega$. Déterminer les énergies, en fonction de \hbar, ω et A , des quatre premiers niveaux.

PROBLÈME 4.42 — On considère une molécule diatomique A-B, et une réécriture de l'hamiltonien en coordonnées sphériques comme

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + \hat{V}(r).$$

Cette forme alternative de la partie radiale du laplacien sera prouvée égale à celle déduite à l'exercice 4.13 dans un exercice ultérieur. **1.** Afin d'étudier la spectroscopie de cet hamiltonien, on commence par faire l'approximation

$$1/r^2 \simeq 1/r_{\text{eq}}^2.$$

Écrire le nouvel hamiltonien sous une forme séparable, et en déduire que les solutions peuvent s'écrire sous la forme

$$\Psi_{n,j,m}(r, \theta, \phi) = U_n(r) Y_j^m(\theta, \phi),$$

où l'on spécifiera l'équation différentielle à laquelle doivent satisfaire les fonctions U_n . **2.** Si on effectue l'approximation harmonique

$$V(r) = V_{\text{eq}} + \frac{\mu\omega^2}{2}(r - r_{\text{eq}})^2$$

et que l'on effectue le changement de fonction

$$U_n(r) = \frac{u_n(r)}{r},$$

écrire la nouvelle équation que doivent satisfaire les solutions u_n . À quel cas étudié précédemment correspond-elle? Notons au passage que les solutions sont supposées satisfaire Les fonctions propres associées à l'oscillateur harmonique linéaire vérifient

$$\int_{\mathbb{R}} dx u_m^*(x) x u_n(x) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1} + \sqrt{n}\delta_{m,n-1}).$$

3. En déduire les énergies de vibration-rotation $E_{n,j}$ et leur dégénérescence $g_{n,j}$. **4.** Si maintenant nous souhaitons étudier le spectre de vibration-rotation de la molécule A-B sous l'influence d'un champ électrique \mathbf{E} dirigé selon l'axe Oz , on commence tout d'abord par écrire le moment dipolaire de transition, en première approximation, comme

$$\boldsymbol{\mu} = [\mu_{\text{eq}} + \mu'_{\text{eq}}(r - r_{\text{eq}})] \frac{\mathbf{r}}{r}$$

qui induit le terme de couplage $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$, responsable des transitions possibles. Une transition depuis l'état initial $|\Psi_{n_i,j_i,m_i}\rangle$ vers l'état final $|\Psi_{n_f,j_f,m_f}\rangle$ sera permise si l'élément de matrice suivant est non-nul :

$$\langle \Psi_{n_i,j_i,m_i} | \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} | \Psi_{n_f,j_f,m_f} \rangle.$$

Établir les règles de sélection pour ces transitions, c'est-à-dire les relations existant entre les nombres quantiques n_i et n_f ainsi qu'entre les nombres quantiques j_i et j_f pour que la transition rovibrationnelle soit permise. **5.** Exprimer l'énergie des photons qui seront absorbés depuis l'état initial ($n = 0, j = 0$). On posera

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu r_{\text{eq}}}.$$

6. Esquissez l'allure du spectre d'absorption, c'est-à-dire les différentes raies correspondant aux transitions permises, et ce dans le cas où seuls les niveaux rotationnels initiaux $j_i = 0, 1, 2$ et 3 sont peuplés initialement. On indiquera pour chaque raie la transition correspondante et sa position (en unités B) vis-à-vis de l'énergie $E = \hbar\omega$.

5 Atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

PROBLÈME 5.1 — Prouver que les trois formes suivantes pour la partie radiale du laplacien en coordonnées sphériques sont égales :

$$\hat{\Delta}_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$$

PROBLÈME 5.2 — L'opérateur énergie cinétique pour une particule de masse m en coordonnées sphériques en mécanique quantique, i.e.,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

peut s'écrire avec une structure similaire à celle rencontrée en mécanique classique, c'est-à-dire

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\hat{\Delta}_r + \frac{1}{r^2} \hat{\Delta}_{\theta, \phi} \right) = \frac{1}{2m} \hat{P}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2},$$

avec $\hat{L}^2 = -\hbar^2 \hat{\Delta}_{\theta, \phi}$ et $\hat{P}_r^2 = -\hbar^2 \hat{\Delta}_r$: nous avons, par identification,

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

que nous avons déjà rencontré, et

$$\hat{P}_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right).$$

On voit donc que \hat{P}_r^2 correspond à la partie radiale du laplacien multipliée par $-\hbar^2$. Nous allons montrer qu'en revanche, \hat{P}_r n'est pas la composante radiale du gradient multipliée par $(-\hbar i)$: en mécanique classique, la composante radiale de l'impulsion, i.e.,

$$p_r = \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r},$$

fait intervenir un produit scalaire qui est commutatif :

$$\mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} = \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{p}.$$

Le choix de l'ordre des vecteurs dans ce produit scalaire est donc arbitraire. En mécanique quantique, étant donné la non-commutativité des opérateurs position et impulsion, son expression doit donc être symétrisée :

$$\hat{P}_r = \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{P}} \cdot \frac{\hat{\mathbf{R}}}{R} + \frac{\hat{\mathbf{R}}}{R} \cdot \hat{\mathbf{P}} \right).$$

En effet, ni

$$-\hbar i \left(\hat{\nabla} \cdot \frac{\hat{\mathbf{R}}}{R} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2,$$

ni

$$-\hbar i \left(\frac{\hat{\mathbf{R}}}{R} \cdot \hat{\nabla} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r}$$

ne rend la bonne expression pour \hat{T} lorsque mis au carré et divisé par $2m$. Montrer que, en revanche,

$$\hat{P}_r = \frac{\hbar}{2i} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 + \frac{\partial}{\partial r} \right]$$

car cette expression mène bien à

$$\hat{P}_r^2 = -\hbar^2 \hat{\Delta}_r.$$

Montrer ensuite qu'une telle précaution de symétrisation d'une expression classique avant substitution des variables par les opérateurs quantiques correspondants n'est pas nécessaire pour obtenir l'expression de l'opérateur vectoriel $\hat{\mathbf{L}}$ en mécanique quantique, c'est-à-dire, étant donné l'anti-commutation du produit vectoriel, que, bien que, en mécanique classique,

$$\mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{1}{2} (\mathbf{r} \times \mathbf{p} - \mathbf{p} \times \mathbf{r}),$$

nous avons cette fois-ci

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{R}} \times \hat{\mathbf{P}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{R}} \times \hat{\mathbf{P}} - \hat{\mathbf{P}} \times \hat{\mathbf{R}}).$$

PROBLÈME 5.3 — Soient $f_{k,\ell}$ les fonctions à valeurs réelles définies par

$$y \mapsto f_{k,\ell}(y) = e^{-y/2} y^{\ell+1} \mathcal{L}_k^{(2\ell+1)}(y)$$

avec $(k \in \mathbb{N})$, $(\ell \in \mathbb{Z})$, $(y \in \mathbb{R}_+)$, et les fonctions de Laguerre associées de degré k et d'ordre $2\ell + 1$ définies par

$$\mathcal{L}_k^{(2\ell+1)}(y) = \sum_{p=0}^k \frac{(-1)^{p+1} [(k+2\ell+1)!]^2 y^p}{(k-p)!(2\ell+1+p)!p!}$$

et la relation d'orthogonalité

$$\int_0^\infty dy f_{k,\ell}(y) f_{k',\ell}(y) = \frac{(2k+2\ell+2)[(k+2\ell+1)!]^3}{k!} \delta_{k,k'}.$$

En résolvant la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour les hydrogéoïdes, nous avons fait émerger des fonctions-solutions qui s'écrivaient

$$\tilde{R}_{n,\ell}(r) = -e^{-\alpha_n r/2} (\alpha_n r)^\ell \mathcal{L}_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(\alpha_n r),$$

avec

$$\alpha_n = \frac{2Z}{na_0}.$$

avec une puissance ℓ ème en $\alpha_n r$ dans la définition brute des $\tilde{R}_{n,\ell}$ tandis que nous avons une puissance $(\ell+1)$ ème en y dans la définition brute des $f_{k,\ell}$. Montrer qu'après normalisation, on obtient

$$R_{n,\ell}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}} e^{-Zr/(na_0)} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^\ell \mathcal{L}_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right).$$

PROBLÈME 5.4 — Déterminer l'expression des fonctions $R_{n,\ell}$ pour n allant de un à trois et pour ℓ allant de zéro à deux avec $(n > \ell)$.

PROBLÈME 5.5 — Montrer que

$$\forall (n, n') \in \mathbb{N}^* \times \mathbb{N}^*, \int_0^\infty dr r^2 R_{n,\ell}(r) R_{n',\ell}(r) = \delta_{n,n'}.$$

PROBLÈME 5.6 — Les solutions normalisées de l'équation de Schrödinger stationnaire pour les systèmes hydrogénéoïdes s'écrivent :

$$(r, \theta, \phi) \mapsto \psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi),$$

avec les $R_{n,\ell}$ et Y_{ℓ}^m déjà rencontrés. Montrer que ces fonctions forment une base orthonormée.

PROBLÈME 5.7 — Donner l'expression de toutes les fonctions hydrogénéoïdes $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ et $3d$.

PROBLÈME 5.8 — Parmi les combinaisons suivantes :

$$-\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2,1,1} - \psi_{2,1,-1})$$

et

$$-\frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{2,1,-1} + \psi_{2,1,1}),$$

identifier les fonctions communément appelées $2p_x$ et $2p_y$. Montrer également que la $2p_z$ correspond simplement à la fonction $\psi_{2,1,0}$. Montrer que les fonctions $2p_x$ et $2p_y$ sont également solutions de l'équation de Schrödinger, et déterminer l'énergie qui leur est associée.

PROBLÈME 5.9 — Parmi les combinaisons suivantes :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{3,2,-1} - \psi_{3,2,1}),$$

$$-\frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{3,2,-1} + \psi_{3,2,1}),$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{3,2,-2} + \psi_{3,2,2}),$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{3,2,2} - \psi_{3,2,-2}),$$

déterminer quelles sont celles que l'on identifie communément comme $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{xy}$. Montrer également que la $3d_{z^2}$ correspond à la fonction $\psi_{3,2,0}$.

PROBLÈME 5.10 — Donner le degré de dégénérescence d'un niveau d'énergie hydrogénéoïde. On donne pour cela

$$\sum_{k=0}^K k = \frac{K(K+1)}{2}.$$

PROBLÈME 5.11 — L'espérance se définit de manière intuitive comme la *valeur attendue* (expectation value en anglais) lorsque l'on moyenne le résultat d'un ensemble de nombreuses expériences portant sur une variable aléatoire. Nous allons ici comparer les notions d'espérance et de maximum de probabilité d'une mesure. L'espérance de la valeur du rayon (distance électron-noyau) d'un électron dans un hydrogénéoïde s'écrit comme

$$\langle r \rangle_{n,\ell,m} = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \psi_{n,\ell,m}^*(r, \theta, \phi) r \psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi).$$

Montrer que cela peut se réduire à

$$\int_0^\infty dr r D_{n,\ell}(r),$$

où l'on donnera l'expression de $D_{n,\ell}$, définie comme la densité de probabilité radiale, i.e., la densité de probabilité de présence de l'électron entre une sphère de rayon r et une sphère de

rayon $r + dr$. À quoi correspond

$$\int_0^a dr D_{n,\ell}(r)$$

si a est un réel positif, et que vaut la valeur de cette intégrale lorsque a tend vers l'infini ?

PROBLÈME 5.12 — Trouver à la main les valeurs de $\langle r \rangle_{1,0,0}$ et $\langle r \rangle_{2,0,0}$ — Nous vérifierons ces deux valeurs au problème suivant — et localiser le maximum de densité de probabilité de présence pour les fonctions $1s$, $2p$ et $3d$, pour lesquelles on sait que la dérivée première s'annule en un maximum pour un unique point correspondant à une valeur de $D_{n,\ell}$ non-nulle, ce qui évite d'avoir à calculer une dérivée seconde.

PROBLÈME 5.13 — En utilisant la relation

$$\langle r \rangle_{n,\ell,m} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right) \right],$$

valable pour les hydrogénoïdes, calculer l'espérance sur la valeur du rayon électron-noyau dans H, He⁺ et Li²⁺ pour des valeurs de n allant de un à trois.

PROBLÈME 5.14 — Calculer explicitement la valeur de l'espérance sur les opérateurs énergie potentielle et énergie cinétique pour les états $1s$, $2s$ et $3s$ de l'atome d'hydrogène.

PROBLÈME 5.15 — Soit ψ une fonction propre normalisée de \hat{H} . On a

$$\langle \hat{H} \rangle_\psi = \langle \hat{T} \rangle_\psi + \langle \hat{V} \rangle_\psi$$

où \hat{T} et \hat{V} sont les opérateurs énergie cinétique et énergie potentielle, respectivement. Si le potentiel dépend de N coordonnées (q_1, \dots, q_N) , et que, pour un s positif, on a

$$V(sq_1, \dots, sq_N) = s^p V(q_1, \dots, q_N),$$

on dit que le potentiel est *positivement* homogène de degré p . Une conséquence d'un théorème appelé théorème du Viriel stipule que si le potentiel est homogène de degré p , alors

$$\langle \hat{T} \rangle_\psi = \frac{p}{p+2} \langle \hat{H} \rangle_\psi \quad \text{et} \quad \langle \hat{V} \rangle_\psi = \frac{2}{p+2} \langle \hat{H} \rangle_\psi.$$

Déterminer le degré d'homogénéité du potentiel d'un oscillateur harmonique linéaire et du potentiel coulombien dans l'atome d'hydrogène. Montrer dans le cas de l'oscillateur harmonique linéaire que

$$\langle \hat{T} \rangle_\psi = \langle \hat{V} \rangle_\psi = \frac{\langle \hat{H} \rangle_\psi}{2}$$

Montrer également dans le cas de l'atome d'hydrogène que

$$\langle \hat{T} \rangle_\psi = -\langle \hat{H} \rangle_\psi \quad \text{et} \quad \langle \hat{V} \rangle_\psi = 2 \langle \hat{H} \rangle_\psi.$$

Comparer avec les résultats de l'exercice précédent.

6 Méthodes d'approximation

PROBLÈME 6.1 — On considère à nouveau le cas de la particule libre dans une boîte unidimensionnelle linéaire de longueur a perturbé par le potentiel linéaire

$$w(x) = \frac{V_0 x}{a}$$

avec V_0 une valeur constante. En utilisant la méthode des perturbations, calculer au premier ordre le déplacement de chaque niveau d'énergie de cette particule.

PROBLÈME 6.2 — Soit un oscillateur harmonique linéaire décrit par l'hamiltonien

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\mu\omega^2 x^2}{2} \hat{1}$$

que l'on perturbe par le terme quadratique $\hat{\Omega}(x) = \frac{1}{2}\mu\Omega^2 x^2 \hat{1}$. Montrer que les nouvelles valeurs propres ont pour expression analytique

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\omega^2 + \Omega^2}.$$

PROBLÈME 6.3 — On considère un atome d'hydrogène placé dans un champ électrique uniforme \mathbf{E} , parallèle à l'axe Oz , ce champ étant considéré comme une perturbation vis-à-vis du champ électrique exercé par le proton. L'énergie d'interaction est de la forme $(-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E})$, où $\boldsymbol{\mu}$ est le vecteur moment dipolaire électrique. **1.** Écrire l'hamiltonien de perturbation \hat{H}' . **2.** Quel est le premier déplacement non-nul de l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène quand on applique ce champ électrique? **3.** On considère le premier niveau électronique excité de l'atome d'hydrogène. Montrer que l'hamiltonien de perturbation commute avec $\hat{\ell}_z$. Que peut-on en déduire pour les éléments de matrice de \hat{H}' ? Quel est le déplacement au premier ordre de ce niveau? La perturbation a-t-elle levé complètement la dégénérescence?

PROBLÈME 6.4 — En partant des deux fonctions d'onde d'essai

$$(r; \lambda) \mapsto r e^{-\lambda r} \text{ et } (r; \lambda) \mapsto e^{-\lambda r^2}$$

avec λ une constante, déterminer l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène en fonction de cette constante, et déterminer la valeur de λ rendant cette énergie minimale. Exprimer la fonction d'onde normalisée correspondant à cette valeur minimale.

PROBLÈME 6.5 — En partant d'une fonction d'onde d'essai de la forme

$$(r; \lambda) \mapsto e^{-\lambda r},$$

retrouver l'énergie fondamentale pour l'atome d'hydrogène, ainsi que la fonction d'onde normalisée associée.

PROBLÈME 6.6 — En utilisant la méthode variationnelle, estimer l'énergie de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique linéaire en partant des fonctions d'onde d'essai

$$(x; \beta) \mapsto \frac{1}{1 + \beta x^2} \text{ et } (x; \beta) \mapsto \frac{1}{(1 + \beta x^2)^2}$$

et normaliser les fonctions d'onde correspondantes. On donne pour cela :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{(1 + \beta x^2)^n} = \frac{\pi}{\beta^{1/2}} \frac{\prod_{k=1}^{n-2} (2k+1)}{\prod_{l=1}^{n-1} (2k)}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 dx}{(1 + \beta x^2)^n} = \frac{\pi}{\beta^{3/2}} \frac{\prod_{k=1}^{n-3} (2k+1)}{\prod_{l=1}^{n-1} (2k)}.$$

PROBLÈME 6.7 — On considère l'oscillateur harmonique linéaire de pulsation ω . **1.** Appliquer la méthode des variations en partant d'une fonction d'essai de la forme

$$(x; \lambda) \longmapsto \left[1 + \cos \left(\frac{\pi x}{\lambda} \right) \right]$$

définie sur l'intervalle $[-\lambda; \lambda]$ et nulle en-dehors. En déduire l'énergie associée à l'état fondamental. **2.** Partir de la fonction variationnelle

$$(x; \lambda) \longmapsto \sin \left(\frac{\pi x}{\lambda} \right),$$

définie sur l'intervalle $[-\lambda; \lambda]$ et nulle en-dehors, pour approximer le premier état excité. On donne pour cela :

$$\int dx x^2 \cos(\beta x) = \left[x \longmapsto \frac{2x}{\beta^2} \cos(\beta x) + \left(\frac{x^2}{\beta} - \frac{2}{\beta^3} \right) \sin(\beta x) + C \right].$$

3. En utilisant une fonction d'essai de forme gaussienne

$$(x; \lambda) \longmapsto e^{-\lambda x^2},$$

retrouver la solution exacte fondamentale de l'oscillateur harmonique linéaire.

PROBLÈME 6.8 — On désire étudier par des méthodes d'approximation l'état fondamental de l'atome d'hélium. Les résultats obtenus sont également valables pour les ions à deux électrons, tels que H^- , Li^+ , Be^{2+} , etc. On écrit pour cela l'hamiltonien à deux électrons sous la forme

$$\hat{H}(1, 2) = \hat{H}^{(0)}(1, 2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \hat{1}.$$

1. Écrire la fonction d'onde de l'état fondamental lorsqu'on néglige le terme de répulsion inter-électronique. Quelle est l'énergie associée ? Comparer avec les valeurs expérimentales : $-14,31$ eV pour H^- , $-78,98$ eV pour He, $-198,05$ eV pour Li^+ , $-371,10$ eV pour Be^{2+} , $-599,4$ eV pour B^{3+} , et $-881,5$ eV pour C^{5+} . **2.** Calculer la correction au premier ordre par la méthode des perturbations. Pour cela, on donne

$$\frac{Z^6}{\pi^2 a_0^6} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\pi d\theta_1 \sin(\theta_1) \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_2) \int_0^{2\pi} d\phi_2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \exp_e \left[- \left(\frac{2Zr_1}{a_0} + \frac{2Zr_2}{a_0} \right) \right]$$

est égal à

$$\frac{5}{8} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}.$$

Comparer avec les valeurs expérimentales. **3.** On utilise la fonction d'onde d'ordre zéro comme fonction d'onde variationnelle en permettant au paramètre Z qui y figure de varier ($Z \rightarrow \lambda$), mais en conservant le Z apparaissant dans l'hamiltonien fixé à sa valeur physique. Calculer l'énergie (espérance de \hat{H}) en utilisant cette fonction d'onde variationnelle. **4.** Déterminer en fonction de Z la valeur du paramètre λ qui minimise cette valeur d'énergie. Comparer avec les valeurs expérimentales.

7 Le spin

PROBLÈME 7.1 — On considère un système à deux électrons. **1.** Écrire les quatre fonctions de spin qu'on peut former pour ce système. **2.** Identifier parmi ces fonctions celles qui sont symétriques et sans symétrie dans l'échange des deux électrons. **3.** À partir des deux fonctions qui ne présentent aucune symétrie, fabriquer par combinaison linéaire une fonction symétrique et une antisymétrique dans l'échange de deux électrons. Normaliser ces nouvelles fonctions. **4.** Quelle est la valeur de la projection S_z du spin total pour la fonction antisymétrique? **5.** De même, quelle est la projection S_z associée à chacune des trois fonctions symétriques? **6.** En déduire l'énergie d'interaction associée à chacune de ces quatre fonctions avec un champ magnétique orienté selon l'axe Oz . **7.** On considère maintenant les fonctions d'espace également. Quels sont tous les déterminants de Slater différents que l'on peut fabriquer pour ce système? **8.** On suppose maintenant que les fonctions d'espace sont identiques. Que deviennent les déterminants trouvés précédemment? **9.** Pour deux électrons indépendants (par exemple, appartenant à une sous-couche différente), le moment cinétique de spin total S résultant de l'addition de deux moments cinétiques de spin s_1 et s_2 peut prendre toutes les valeurs possibles entre $|s_1 - s_2|$ et $s_1 + s_2$ par pas de 1. À chaque valeur S ainsi trouvée sont associées les $2S + 1$ composantes $M_S \hbar$ comprises entre $-S\hbar$ et $+S\hbar$ par incréments de \hbar . Vérifier cette règle sur les résultats obtenus en **5.** et **6.**

PROBLÈME 7.2 — On considère un système de deux spins $s = 1/2$. Nous allons vérifier que les fonctions de spin symétrique et antisymétriques du point **1.** du problème 7.1 sont bien fonctions propres des opérateurs \hat{S}^2 et \hat{S}_z associés au spin total :

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2.$$

1. Montrer que l'opérateur $\hat{\mathbf{S}}$ ainsi défini obéit bien à la relation de commutation fondamentale d'un moment cinétique. **2.** Appliquer l'opérateur \hat{S}_z sur chacune des quatre fonctions du point **1.** du problème 7.1 et noter la valeur propre $M_S \hbar$ résultante. **3.** Dans l'expression

$$\hat{S}^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_1\hat{s}_2,$$

éliminer les termes \hat{s}_{ix} et \hat{s}_{iy} pour faire apparaître les opérateurs d'échelle

$$\hat{s}_{i\pm} = \hat{s}_{ix} \pm i\hat{s}_{iy}.$$

4. Utiliser les propriétés :

$$\hat{s}_+ |s, m_s\rangle = \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)} \hbar |s, m_s+1\rangle$$

et

$$\hat{s}_- |s, m_s\rangle = \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s-1)} \hbar |s, m_s-1\rangle$$

pour évaluer l'effet de \hat{S}^2 sur chacune des quatre fonctions de ce problème. On déterminera le nombre quantique S positif ou nul associé aux valeurs propres écrites sous la forme $S(S+1)\hbar^2$ et tel que

$$-S \leq M_S \leq S.$$

PROBLÈME 7.3 — On rappelle la définition du déterminant d'une matrice numérique 2×2 :

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc.$$

Écrire les fonctions d'onde d'un système à deux particules de spin $s = 1/2$ chacune pour un spin total $S = 0$ et $S = 1$ en utilisant des déterminants de Slater 2×2 .

PROBLÈME 7.4 — On considère deux électrons sans interaction et astreints à exister dans une boîte unidimensionnelle linéaire de longueur a : leur potentiel est nul à l'intérieur de la boîte et infini au-delà. **1.** On commence par ignorer le spin de ces électrons. Déterminer les trois premiers niveaux d'énergie, en unité

$$\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2},$$

leur degré de dégénérescence, et les fonctions d'onde associées. **2.** On tient maintenant compte du fait que chaque électron est une particule de spin $s = 1/2$. Quelles modifications cela entraîne-t-il ? **3.** Reprendre les questions **1.** et **2.** en considérant alors le terme d'interaction inter-électronique qu'on traitera par perturbation au premier ordre, et en utilisant exclusivement un langage symbolique — on ne demande pas ici de calculer explicitement des valeurs numériques — mais en considérant que les intégrales bi-électroniques mises en jeu ont toutes une valeur numérique positive. **4.** Pour les résultats obtenus par perturbation en considérant le spin des électrons, identifier la nature (singulet ou triplet de spin) de chaque niveau d'énergie.