Université de Bordeaux | Année 2021-2022

Epreuve : ATOMISTIQUE | **CPBx**
Responsable : J-C. Soetens | **4TBX310U & 4TBX312U**
Date : 19/11/2021
Durée : 1h30 | **– Documents non autorisés –**

A. Cours : propriétés des opérateurs (5 points).

Soient deux grandeurs physiques U et V et leurs opérateurs de mécanique quantique $\hat{U}$ et $\hat{V}$.

A-1) Définir la notion d'opérateurs non commutables.

A-2) Quelles sont les conséquences pour la mesure simultanée de deux grandeurs physiques dont les opérateurs associés sont non commutables ?

A-3) Appliquer les notions rappelées dans les deux questions précédentes dans le cas ou les deux grandeurs physiques sont (U) la position x d'une particule et (V) l'impulsion de cette particule selon x, p_x, soient respectivement les opérateurs $\hat{U} = \hat{x} = x$. et $\hat{V} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

A-4) Appliquer les notions rappelées dans les deux questions précédentes dans le cas ou les deux grandeurs physiques sont (U) la position x d'une particule et (V) l'impulsion de cette particule selon y, p_y, soient respectivement les opérateurs $\hat{U} = \hat{x} = x$. et $\hat{V} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}$

A-5) Conclure sur les résultats des questions 3 et 4.

B. Cours : moyenne quantique (5 points).

Soient ψ_i les fonctions propres (normalisées) d'un opérateur Hamiltonien (opérateur énergie hermitique) $\hat{H}$ avec les valeurs propres e_i.

Soient ϕ_j les fonctions propres (normalisées) d'un opérateur $\hat{O}$ avec les valeurs propres f_j.

Comme c'est souvent le cas on peut développer les fonctions ϕ_j sur la base des fonctions ψ_i : $\phi_j \; = \; \sum_i \; c_i.\psi_i$ où c_i sont des scalaires (*équation A*) .

B-1) Quelle propriété possède l'ensemble des fonctions ψ_i ?

B-2) Quelle est la condition à imposer aux coefficients c_i de l'*équation A* pour que les fonctions ϕ_j soient normalisées.

B-3) Calculer la valeur moyenne de l'énergie $< E_1 >$ pour un système dans l'état ψ_k.

B-4) Calculer la valeur moyenne de l'énergie $< E_2 >$ pour un système dans l'état ϕ_j en limitant à deux termes la somme de l'équation A : $\phi_j \; = \; c_1.\psi_1 \; + \; c_2.\psi_2$

C. Cours : équation aux valeur propres (2 points).

Soit un système hypothétique décrit par l'opérateur : $\hat{H}(x,y) = \hat{H}_1(x) + \hat{H}_2(y)$

Soient : $\psi_1(x)$ une fonction propre de $\hat{H}_1(x)$ avec la valeur propre E_1.
$\psi_2(y)$ une fonction propre de $\hat{H}_2(y)$ avec la valeur propre E_2.

C-1) Montrer que $\psi(x,y) = \psi_1(x).\psi_2(y)$ est une solution (fonction propre) de $\hat{H}(x,y)$.

C-2) Quelle est l'énergie E associée à cette solution ?

D. Application : propriétés d'une orbitale hydrogénoïde (8 points).

Soit la fonction d'onde hydrogénoïde suivante :

$$\psi_{2,0,0}(\mathrm{r},\theta,\phi) = \mathrm{N}\left(\frac{\mathrm{Z}}{\mathrm{a_0}}\right)^{3/2}(2-\frac{\mathrm{Zr}}{\mathrm{a_0}})\exp\left(-\frac{\mathrm{Zr}}{2\mathrm{a_0}}\right)$$

où N est une constante, Z est la charge nucléaire et a_o le rayon de l'orbite de Bohr ($a_0 = 0.529177$ Å).

D-1) A quoi correspond le triplet $(2,0,0)$? Quelle est la dénomimation de cette orbitale atomique ?

D-2) Cette fonction $\psi_{2,0,0}$ est donnée au coefficient N près. Quelle condition permet de déterminer cette constante ? Quelle est la signification physique de cette condition ?

D-3) Calculer N.

D-4) Exprimer la densité de probabilité de présence radiale de cette orbitale.

D-5) Définir ce qu'est une surface nodale.

D-6) Déterminer si cette orbitale $\psi_{2,0,0}$ possède une surface nodale et si oui à quelle distance du noyau ?

$$\textit{On donne} \int_0^\infty r^n\, exp(-ar)\, dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

On rappelle que l'expression de l'élement de volume en coordonnées sphériques est

$$dv = r^2 sin\theta\, dr d\theta d\phi$$

A) 1) Soient $\hat{U}$ et $\hat{V}$

Deux opérateurs non commutables : $[\hat{U},\hat{V}] = \hat{U}\hat{V} - \hat{V}\hat{U} \neq 0$

2) La mesure simultanée des deux grandeurs physiques associées sera entachée d'une erreur telle que

$$\Delta U \, \Delta V \geqslant \frac{1}{2} \left| [\hat{U},\hat{V}] \right|$$

3) $\left.\begin{array}{l} \hat{U} = \hat{x} = x. \\ \hat{V} = \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \end{array}\right]$ $\begin{array}{l} \hat{U}\hat{V}\psi = x\left(-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = -xi\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x} \\ \hat{V}\hat{U}\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = -i\hbar\psi - ix\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x} \end{array}$

$[\hat{U},\hat{V}] = \hat{U}\hat{V} - \hat{V}\hat{U} = -i\hbar$

$\Rightarrow \Delta U V V \geqslant \frac{1}{2}\hbar$

4) $\left.\begin{array}{l} \hat{U} = x. \\ \hat{V} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \end{array}\right]$ $\begin{array}{l} \hat{U}\hat{V}\psi = -xi\hbar\frac{\partial\psi}{\partial y} \\ \hat{V}\hat{U}\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}(x\psi) = -ix\hbar\frac{\partial\psi}{\partial y} \end{array}$

$[\hat{U}\hat{V} - \hat{V}\hat{U}] = \hat{U}\hat{V} - \hat{V}\hat{U} = 0$

$\Rightarrow \Delta U V V = 0$

5) $\hat{x}$ et $\hat{p}_x$ sont incompatibles

$\hat{x}$ et $\hat{p}_y$ sont compatibles.

B) 1) $\{\psi_i\}$ sont fonctions propres de $\hat{H}$, elles constituent donc une base orthonormée.

2) $\phi_j = \sum_i c_i \psi_i$

$$\Rightarrow \int_{esp} \phi_j^* \phi_j \, d\tau = 1$$

$$\Leftrightarrow \int_{esp} \left(\sum_i c_i \psi_i\right)^* \left(\sum_i c_i \psi_i\right) d\tau = 1$$

$$\Leftrightarrow \int_{esp} \sum_i \left(c_i^* c_i \psi_i^* \psi_i\right) d\tau = 1 \quad \text{car } \int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

$$\Rightarrow \sum_i \left(c_i^* c_i \underbrace{\int_{esp} \psi_i^* \psi_i d\tau}_{=1}\right) = 1 \Rightarrow \boxed{\sum_i |c_i|^2 = 1}$$

3) Système dans l'état ψ_k

$$\langle E_1 \rangle = \int_{esp} \psi_k^* \hat{H} \psi_k d\tau = \int_{esp} \psi_k^* e_k \psi_k d\tau = \boxed{e_k = \langle E_1 \rangle}$$

normal car ψ_k est fonction propre de $\hat{H}$

soit $\hat{H} \psi_k = e_k \psi_k$.

4) $\langle E_2 \rangle = \int_{esp} \phi_j^* \hat{H} \phi_i d\tau$

$$= \int_{esp} (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^* \hat{H} (c_1\psi_1 + c_2\psi_2) d\tau$$

$$= \int_{esp} (c_1\psi_1^* + c_2\psi_2)^* (c_1 e_1 \psi_1 + c_2 e_2 \psi_2) d\tau$$

$$\boxed{\langle E_2 \rangle = |c_1|^2 e_1 + |c_2|^2 e_2}$$

car $\int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0$, $\int \psi_2 \psi_1 d\tau = 0$ et $\int \psi_i \psi_i d\tau = 1$.

5) Généralisation

$$\boxed{\langle E_3 \rangle = \sum_i |c_i|^2 e_i}$$

C) 1) $\hat{H}(x,y) = \hat{H}_1(x) + \hat{H}_2(y)$

$$\hat{H}(x,y)\psi(x,y) = \left(\hat{H}_1(x) + \hat{H}_2(y)\right)\left(\psi_1(x)\psi_2(y)\right)$$

$$= \psi_2(y)\hat{H}_1(x)\psi_1(x) + \psi_1(x)\hat{H}_2(y)\psi_2(y)$$

$$= \psi_2(y)E_1\psi_1(x) + \psi_1(x)E_2\psi_2(y)$$

$$= (E_1 + E_2)\psi_1(x)\psi_2(y)$$

Donc $\psi(x,y) = \psi_1(x)\psi_2(y)$ est fonction propre de $\hat{H}(x,y)$

2) $\longrightarrow$ avec la valeur propre $(E_1 + E_2)$

D) 1) $\psi_{200} \rightarrow \psi_{n\ell m}$ donc $n = 2$, $\ell = 0$, $m = 0$ $\quad \psi_{200} = \psi_{2s}$

2) Condition : $\int_{esp} \psi_{200}^* \psi_{200}\, d\tau = 1$

La probabilité de trouver la particule dans l'état ψ_{2s} dans tout l'espace est 1.

3) $$N^2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4\pi \int_0^\infty \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)^2 \cdot r^2 \cdot \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) dr = 1$$

$$\Leftrightarrow N^2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4\pi \int_0^\infty \left(4r^2 - \frac{4Zr^3}{a_0} + \frac{Z^2}{a_0^2}r^4\right) \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) dr = 1$$

$$\Leftrightarrow N^2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4\pi \left[4 \times \frac{2!}{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3} - 4\frac{Z}{a_0}\frac{3!}{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^4} + \frac{Z^2}{a_0^2}\frac{4!}{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5}\right] = 1$$

$$\Leftrightarrow N^2 4\pi \left[8 - 24 + 24\right] = 1 \Longrightarrow \boxed{N = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}}$$

4) $P(r) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \Psi_{2s}^2 \, dr$

$= \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{1}{32\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) dr \left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)^2$

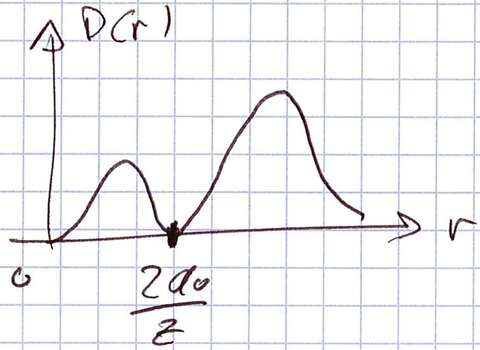
$\Rightarrow \frac{dP(r)}{dr} = \frac{4\pi}{32\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 r^2\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) = D(r)$

5) Surface nodale $\Leftrightarrow$ zone de l'espace où la probabilité de présence est nulle.

6) $D(r) = 0$ si $r^2\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)^2 = 0$

Donc oui, Ψ_{2s} a une surface nodale

à $\boxed{r = \frac{2a_0}{Z}}$



* Autre bonne réponse :

$D(r) \propto \Psi_{2s}^2$ donc $D(r) = 0$ si $\Psi_{2s} = 0$

$\Rightarrow \left(2-\frac{Zr}{a_0}\right) = 0 \Rightarrow r = \frac{2a_0}{Z}$