Université M[ed] Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et Science de la Nature et de la Vie
$2^{ème}$ année licence ; Module : Chimie quantique

Année universitaire : 19/2020
Département de science de la matière
Enseignant : Y. Boumedjane

Travaux Dirigés n^{0}3

Exercice 1:

I) *Soit* $\hat{A}^{/}$ un opérateur unitaire. Déterminer les valeurs propres de $\hat{A}^{/}$**.**

II) Soit (a_p) et (f_p) les valeurs et fonctions propres d'un opérateur $\hat{A}$.

1) Déterminer les valeurs propres des opérateurs $\hat{A}^n$ et $\hat{A}^{-1}$ ($\hat{A}^{-1}$ est défini par $\hat{A}^{-1}.\hat{A} = \hat{I}$)

2) Soient $\mathbf{f_1}$ et $\mathbf{f_2}$ deux fonctions propres correspondantes à la valeur propre doublement dégénérée **a**.

- Montrer qu'une combinaison linéaire de $\mathbf{f_1}$ et $\mathbf{f_2}$ reste fonction propre de $\hat{A}$ pour la même valeur propre.

Exercice 2 :

Soit $\hat{H}$ l'opérateur Hamiltonin et $\hat{A}$ un opérateur quelconque tel que leur commutateur $\left[\hat{H}, \hat{A}\right] = \lambda.\hat{A}$, la valeur propre de $\hat{H}$ est $\boldsymbol{E_n}$ et sa fonction propre est représentée par l'état physique $|\psi\rangle$.

- Montrer que $\hat{A}|\psi\rangle$ est fonction propre de $\hat{H}$ avec valeur propre que l'on déterminer.

Exercice 3:

1. On note H_{libre} l'énergie d'une particule libre de masse m en mécanique classique.
   - Exprimer H_{libre} en fonction de m, p_x
   - Ecrire l'opérateur correspondant $\hat{H}_{libre}$ en mécanique quantique.
   - Qu'obtient-on si on applique $\hat{H}_{libre}$ à la fonction d'onde ψ(x) ?
2. Calculer les commutateurs suivants : $\left[\hat{x}, \hat{p}_x\right]$ et $\left[\hat{p}_x, \hat{H}_{libre}\right]$.
3. Est-il possible de mesurer simultanément la position et la quantité de mouvement d'une particule libre ? Justifier.

Exercice 4 :

Dans un problème à une dimension, une particule est décrite à l'instant t=0 par la fonction d'onde :

$\Psi(x) = N \exp\left(-\frac{|x|}{a}\right)$, Où **a** est une constante réelle.

1. Calculer N.

2. Donner les dimensions des constantes **a** et N.

3. Quelle est la probabilité de mesurer la particule entre -a/2 et +a/2 ?

4. Calculer les valeurs moyennes <x^2> et <V(x)>, où $\hat{V}(x) = -1/x$. On rappelle que : $\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dr = \frac{n!}{(\alpha)^{n+1}}$

Exercice 5 :

On considère la fonction $\Psi_1(x)$, la résolution de l'équation de Schrödinger d'une particule libre à l'état stationnaire: $\Psi_1(x) = N \sin\left(\frac{\pi}{L}\right).\,x$

1. Déterminer le facteur de normalisation de la fonction $\Psi_1(x)$
2. Ecrire l'équation de Schrödinger d'une particule libre.
3. Déterminer les valeurs propres du système dans cet état.
4. Calculer les valeurs moyennes <x> et <P_x>.
5. Etudier et tracer la courbe de la densité de probabilité de présence de la particule ($D(x) = \frac{dP}{dx}$) en fonction de x. En déduire la position probable de la particule.

On donne : $\sin^2\left(\frac{n.\pi}{L}\right).x \;=\; \frac{1}{2}\left(1 - \cos\left(\frac{2.n.\pi}{L}\right).x\right)$

Corrigé Type de Travaux Dirigés n^{0}3

Exercice 1:

Soit $\hat{A}'$ un opérateur unitaire.

- Je détermine les valeurs propres de $\hat{A}'$.

Si α est la valeur propre de $\hat{A}'$, les vecteurs propres $|\Psi\rangle$ sont tel que : $\hat{A}|\Psi\rangle = \alpha|\Psi\rangle$

L'opérateur $\hat{A}'$ étant unitaire lorsque : $\left\langle \hat{A}.\Psi \middle| \hat{A}.\Psi \right\rangle = \left\langle \Psi \middle| \hat{A}^+.\hat{A}.\Psi \right\rangle = \langle \Psi | \Psi \rangle$ (1)

D'autre part : $\left\langle \hat{A}.\Psi \middle| \hat{A}.\Psi \right\rangle = \langle \alpha\Psi | \alpha\Psi \rangle = |\alpha|^2 \langle \Psi | \Psi \rangle$ (2)

Les relations (1) et (2) donnent : $|\alpha|^2 = 1$

Les valeurs (valeurs) propres de $\hat{A}'$ **sont donc les nombres complexes** $e^{i\theta}$

Où : $\alpha = e^{i\theta}$

Soit (a_p) et (f_p) les valeurs et fonctions propres d'un opérateur $\hat{A}$.

- Je déterminer les valeurs propres des opérateurs $\hat{A}^n$ et $\hat{A}^{-1}$ ($\hat{A}^{-1}$ est défini par $\hat{A}^{-1}.\hat{A} = \hat{I}$)

$$
\begin{aligned}
&1/\text{ On a}: \hat{A}.f_p = a_p.f_p \\
&\hat{A}.\left(\hat{A}.f_p\right) = \hat{A}.\left(a_p.f_p\right) = a_p.\left(\hat{A}.f_p\right) = a_p.\left(a_p f_p\right) \\
&\Rightarrow \hat{A}^2.f_p = a_p^2.f_p \\
&.. \\
&... \\
&\Rightarrow \hat{A}^n.f_p = a^n.f_p
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&2/\text{ On a}: \hat{A}^{-1}.\left(\hat{A}.f_p\right) = \hat{A}^{-1}.\left(a_p.f_p\right) = a_p.\left(\hat{A}^{-1}.f_p\right) \\
&\Rightarrow a_p.\left(\hat{A}^{-1}.f_p\right) = \hat{A}^{-1}.\left(\hat{A}.f_p\right) = \left(\hat{A}^{-1}.\hat{A}.f_p\right) = \hat{I}.f_p \\
&\Rightarrow a_p.\left(\hat{A}^{-1}.f_p\right) = f_p \\
&\Rightarrow .\hat{A}^{-1}.f_p = \frac{1}{a_p} f_p = a_p^{-1}.f_p
\end{aligned}
$$

Soient $\mathbf{f_1}$ et $\mathbf{f_2}$ deux fonctions propres correspondantes à la valeur propre doublement dégénérée **a**.

- Je montre qu'une combinaison linéaire de $\mathbf{f_1}$ et $\mathbf{f_2}$ reste fonction propre de $\hat{A}$ pour la même valeur propre

$$
\begin{aligned}
&1/\text{ On a}: \hat{A}.f_1 = a.f_1 \text{ et } \hat{A}.f_2 = a.f_2 \\
&\text{La relation de linéairété comme}: K = \alpha.f_1 + \beta.f_2 \\
&\text{On vérifier la relation}: \hat{A}.K = a.K \\
&\Rightarrow \hat{A}.K = \hat{A}.\left(\alpha.f_1 + \beta.f_2\right) = \hat{A}.\left(\alpha.f_1\right) + \hat{A}.\left(\beta.f_2\right) \\
&\Rightarrow \hat{A}.K = a..\alpha.f_1 + a.\beta.f_2 = a..\left(\alpha.f_1 + \beta.f_2\right) = a..K \\
&\Rightarrow \hat{A}.K = a..K
\end{aligned}
$$

<u>Exercice 2 :</u>

On a : $\left[\hat{H}, \hat{A}\right] = \lambda.\hat{A}$ et $\hat{H}\left|\psi\right\rangle = E_n\left|\psi\right\rangle$

Sachant que :

$$
\begin{aligned}
&\left[\hat{H}, \hat{A}\right]\left|\psi\right\rangle = \hat{H}.\hat{A}\left|\psi\right\rangle - \hat{A}.\hat{H}\left|\psi\right\rangle = \lambda\hat{A}.\left|\psi\right\rangle \\
&\Rightarrow \hat{H}.\hat{A}\left|\psi\right\rangle = \lambda\hat{A}.\left|\psi\right\rangle + \hat{A}.\hat{H}\left|\psi\right\rangle = \lambda\hat{A}.\left|\psi\right\rangle + \hat{A}.E_n\left|\psi\right\rangle \\
&\Rightarrow \hat{H}.\hat{A}\left|\psi\right\rangle = \lambda\hat{A}.\left|\psi\right\rangle + E_n\hat{A}.\left|\psi\right\rangle = \left(\lambda + E_n\right)\hat{A}.\left|\psi\right\rangle \\
&\Rightarrow \hat{H}.\hat{A}\left|\psi\right\rangle = \left(\lambda + E_n\right)\hat{A}.\left|\psi\right\rangle
\end{aligned}
$$

.Par suite $\hat{A}\left|\psi\right\rangle$ est bien une fonction (vecteur) propre de $\hat{H}$ avec la valeur propre $\left(\lambda + E_n\right)$

Exercice 3:

1. J'exprime H_{libre} en fonction de m, p_x

$$H_x = E_{c,x} + V(x) = E_{c,x} \text{ et } V(x) = 0 \text{ (particule libre)}$$

On a :
$$H_x = E_{c,x} = \frac{1}{2} m_e . v_x^2 = \frac{p_x^2}{2.m}$$

2. Ecrire l'opérateur correspondant $\hat{H}_{libre}$ en mécanique quantique.

$$H_x \to \hat{H}_x \Rightarrow p_x = \hat{p}_x$$

$$\Rightarrow \hat{H}_x = \frac{\hat{p}_x^2}{2.m_e} = -\frac{\hbar^2}{2.m_e}\frac{d^2}{dx^2}$$

3. Applique $\hat{H}_{libre}$ à la fonction d'onde $|\psi\rangle$:

$$\hat{H}_x|\psi\rangle = E|\psi\rangle \Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2.m_e}\frac{d^2}{dx^2}\right)|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Par exemple, pour $|\psi_1(x)\rangle = \sqrt{\frac{2}{\mathrm{L}}}.\sin\left(\frac{\pi}{\mathrm{L}}\right)$, on a :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2.m_e}\frac{d^2}{dx^2}\right)|\psi_1(x)\rangle = E_1|\psi_1(x)\rangle$$

Aprés de quelque manipulation, on trouve :

$$E_1 = \frac{h^2}{8.m_e.L^2}$$

4. Calcul les commutateurs suivants : $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ et $[\hat{p}_x, \hat{H}_{libre}]$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i.\hbar \text{ et } [\hat{p}_x, \hat{H}_{libre}] = 0$$

5. On ne peut pas mesurer simultanément la position et la quantité de mouvement d'une particule libre, car le commutateur $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i.\hbar \neq 0$

Exercice 4 :

On a : $\Psi(x) = N\exp\left(-\frac{|x|}{a}\right)$, Où **a** est une constante réelle.

1. Calculer N

On applique la condition de normalisation : $\int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi(x)|^2.dx = 1 \Rightarrow N^2\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{2|x|}{a}\right)dx = 1$

On a : $\Rightarrow 2N^2\int_{0}^{+\infty}\exp\left(-\frac{2x}{a}\right)dx = 1 \Rightarrow 2N^2.\left(-\frac{a}{2}\right).\exp\left(-\frac{2x}{a}\right)\Big|_0^{+\infty} = 1$

$$\Rightarrow 2N^2.\left(-\frac{a}{2}\right).(0-1) = 1 \Rightarrow 2N^2.a = 1 \Rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

2. les dimensions des constantes **a** et N

$$a=[L]\,\text{et}\; N=\frac{1}{\sqrt{a}}=\frac{1}{\sqrt{L}}=L^{-1/2}$$

3. la probabilité de mesurer la particule entre -a/2 et +a/2

$$dp=|\Psi(x)|^2.dx \Rightarrow p\left(-\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right)=\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}|\Psi(x)|^2.dx=N^2\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\exp\left(-\frac{2|x|}{a}\right)dx$$

$$\Rightarrow p\left(-\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right)=N^2\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\exp\left(-\frac{2|x|}{a}\right)dx=N^2\int_{0}^{\frac{a}{2}}\exp\left(-\frac{2x}{a}\right)dxdx$$

$$\Rightarrow p\left(-\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right)=2N^2.\left(-\frac{a}{2}\right).\exp\left(-\frac{2x}{a}\right)\Big|_0^{a/2}=2N^2.\left(-\frac{a}{2}\right).\left(1/e-1\right)$$

$$\Rightarrow p\left(-\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right)=2\left(-\frac{a}{2}\right).\left(1/e-1\right).1/a=1-e^{-1}=0{,}6321$$

$$\Rightarrow p\left(-\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right)=63{,}21\%$$

4. Calcul les valeurs moyennes $<x^2>$ et $<V(x)>$, et $\hat{V}(x)=-1/x$

4.1 $<x^2>$

- $x^2.\Psi(x)\neq const.\Psi(x)$
- $\langle\Psi(x)|\Psi(x)\rangle=1$, (la condition est vérifiée dans la question1)

$$\bar{x}^2=\int_E\Psi^*(x).x.^2\Psi(x)dx=N^2\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{|x|}{a}\right).x^2.\exp\left(-\frac{|x|}{a}\right)dx$$

- $$\bar{x}^2=2N^2\int_{0}^{+\infty}x^2.\exp\left(-\frac{2|x|}{a}\right).dx=2N^2.\left(\frac{2*1}{\left(2/a\right)^3}\right)=2.\frac{1}{a}.\,a^3/8=a^2/4$$

$$\bar{x}^2=a^2/4$$

4.2 $\langle\hat{V}(x)\rangle=-1/x$

- $-1/x.\Psi(x)\neq const.\Psi(x)$
- $\langle\Psi(x)|\Psi(x)\rangle=1$, (la condition est vérifiée dans la question1)

$$\left\langle -\tfrac{1}{x}\right\rangle = \int_E \Psi^*(x).\left(-\tfrac{1}{x}\right)\Psi(x)dx = -N^2\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{|x|}{a}\right).\tfrac{1}{x}.\exp\left(-\frac{|x|}{a}\right)dx$$

$$\bar{x}^2 = 2N^2\int_0^{+\infty}x^{-1}.\exp\left(-\frac{2x}{a}\right).dx = -2N^2.\left(\frac{-1}{\left(\tfrac{2}{a}\right)^0}\right) = 2.\frac{1}{a}. = \frac{2}{a}$$

$$\bar{x}^2 = \tfrac{2}{a}$$

<u>Exercice 5</u> :

On a : $\Psi_1(x) = N\sin\left(\frac{\pi}{L}\right).x$

1. Détermination le facteur de normalisation de la fonction $\Psi_1(x)$

On applique la condition de normalisation : $\int_0^L \left|\left|\Psi(x)\right|^2.\right|dx = 1 \Rightarrow N^2\int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi}{L}\right).x.dx = 1$

$$\Rightarrow \tfrac{N^2}{2}\int_0^L\left(1-\cos\left(\tfrac{2\pi}{L}\right).x\right)dx = 1 \Rightarrow \frac{N^2}{2}.\left[x - \frac{L}{2\pi}\sin\left(\tfrac{\pi}{L}\right).x\right]_0^L = 1$$

$$\Rightarrow \frac{N^2}{2}.\left[L - \frac{L}{2\pi}(0-0)\right] = 1 \Rightarrow 2N^2.L = 1 \Rightarrow N = \sqrt{\tfrac{2}{L}}$$

2. Ecrire l'équation de Schrödinger d'une particule libre.

On a : $\hat{H}_x\left|\psi_1(x)\right\rangle = E_1\left|\psi_1(x)\right\rangle \Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2.m_e}\frac{d^2}{dx^2}\right)\left|\psi_1(x)\right\rangle = E\left|\psi_1(x)\right\rangle$

3. Détermination des valeurs propres du système dans cet état.

$$\hat{H}_x\left|\psi_1(x)\right\rangle = E_1\left|\psi_1(x)\right\rangle \Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2.m_e}\frac{d^2}{dx^2}\right)\left|\psi_1(x)\right\rangle = E_1\left|\psi_1(x)\right\rangle$$

On a : $\left|\psi_1(x)\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{\mathrm{L}}}.\sin\left(\frac{\pi}{\mathrm{L}}\right)x$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2.m_e}\frac{d^2}{dx^2}\right)\left|\psi_1(x)\right\rangle = E_1\left|\psi_1(x)\right\rangle$$

Aprés de quelque manipulation, on trouve :

$$E_1 = \frac{h^2}{8.m_e.L^2}$$

4. Calculer les valeurs moyennes <x> et <P_x>.

4.1 <x>

$$1/\ \hat{A}.\psi_1(x) = x.\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) \neq const\psi_1(x)$$

$$2/\ \langle\psi_1(x)|\psi_1(x)\rangle = 1$$

$$3/\ \bar{x} = \int_E \psi_1(x)^*(x).x.\psi_1(x)dx = \frac{2}{L}\int_0^L x.\sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right).dx = \frac{2}{L}\int_0^L x.\left[\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right].dx$$

$$\Rightarrow \bar{x} = \frac{2}{2L}\int_0^L \frac{x^2}{2}dx - \frac{2}{L}.\frac{1}{2}\int_0^L x.\cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)dx = \frac{L^2}{2.L} - \left[\frac{1}{L}.\int_0^L x.\cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right).dx\right]_0^L = \frac{L}{2} - 0$$

$$\bar{x} = \frac{L}{2}$$

4.2 <P_x>

$$1/\ \hat{p}_x.\psi_1(x) = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\left[\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)\right] = \frac{\hbar}{i}.\frac{\pi}{L}\frac{d}{dx}\left[\sqrt{\frac{2}{L}}\cos\left(\frac{\pi}{L}x\right)\right] \neq const\psi_1(x)$$

$$2/\ \langle\psi_1(x)|\psi_1(x)\rangle = 1$$

$$3/\ \bar{p}_x = \int_E \psi_1(x)^*(x).\hat{p}_x.\psi_1(x)dx = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{\pi}{L}x\right).\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\left[\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)\right]dx = \frac{2}{2L}.\frac{\hbar}{i}.\frac{\pi}{L}\int_0^L 2.\sin\left(\frac{\pi}{L}x\right).\cos\left(\frac{\pi}{L}x\right.$$

$$\Rightarrow \bar{p}_x = \frac{\hbar.\pi}{i.L^2}\int_0^L 2.\sin\left(\frac{\pi}{L}x\right).\cos\left(\frac{\pi}{L}x\right).dx = \frac{\hbar.\pi}{i.L^2}.\int_0^L \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right).dx = \frac{\hbar.\pi}{i.L^2}.\frac{L}{2\pi}\left[\cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right]_0^L = 0$$

$$\bar{p}_x = 0$$

5. Etude et traçage la courbe de la densité de probabilité de présence de la particule ($D(x) = \frac{dP}{dx}$) en fonction de x.

On a : $dp = |\psi_1(x)|^2.dx \Rightarrow D(x) = \dfrac{dp}{dx} = |\psi_1(x)|^2 = \sin^2\left(\frac{n.\pi}{L}\right).x$

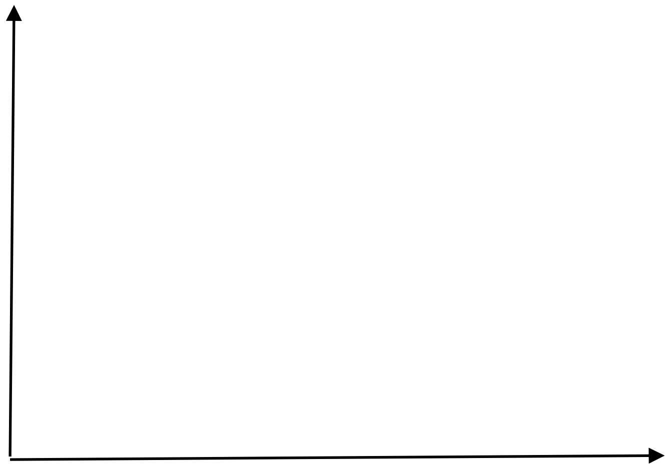
$$D(x) = \sin^2\left(\tfrac{n.\pi}{L}\right).x$$

$$D'(x) = \left(\sin^2\left(\tfrac{2\pi}{L}\right).x\right)' = \tfrac{1}{2}\left(1-\cos\left(\tfrac{2.\pi}{L}\right).x\right)' = 0$$

$$\Rightarrow D'(x) = -\frac{L}{2.\pi}\sin\left(\tfrac{2\pi}{L}\right).x = 0 \Rightarrow \sin\left(\tfrac{2\pi}{L}\right).x = \sin\pi \Rightarrow x = \frac{L}{2}$$

x	0	L/2	L
$D^{/}(x)$	+		-
$D^{/}(x)$	0 ↗	2/L	↘ 0

6. La courbe :



7. La position probable de la particule est : $x = \frac{L}{2}$