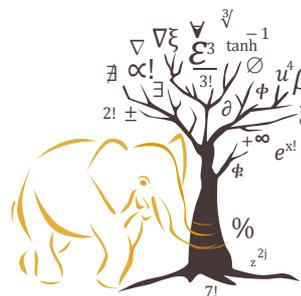


FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES - DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE
Module - Chimie Quantique
Devoir à la maison

” Le hasard ne favorise que les esprits préparés ...”
Louis Pasteur † Chimiste et Physicien Français du XIX^e siècle

*Il est demandé
aux étudiants (es)
de soigner la
présentation.
L'évaluation prend
en considération
la clarté des
réponses*

EXO 1 (7 pts)



Nous souhaitons déterminer l'énergie de l'état fondamental \tilde{E} d'un oscillateur harmonique. Compte tenu de la symétrie du problème, nous considérons une fonction d'essai $\tilde{\psi}$ de la forme :

$$\tilde{\psi}(x) = \frac{1}{(1 + \alpha x^2)^2} \quad \text{avec } x \in]-\infty + \infty[\quad (1)$$

Nous rappelons l'hamiltonien de ce système :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \quad (2)$$

Avec α étant le paramètre variationnel, μ est la masse réduite et k est la constante de raideur.

1. En utilisant la méthode variationnelle, exprimer l'énergie de l'état fondamental en fonction des constantes μ et k .
2. Comparer le résultat obtenu à l'énergie de l'état fondamental exacte : $E_0 = 0.50 \hbar \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$
3. Désormais nous remplaçons la fonction d'onde (1) par la fonction d'essai normalisée :

$$\tilde{\psi}(x) = \frac{\sqrt{15k}}{\alpha^{5/2}} \times x(x - \alpha) \quad \text{avec } \langle \tilde{\psi}(x) | \tilde{\psi}(x) \rangle = 1 \quad (3)$$

Nous négligeons l'énergie potentielle de l'équation (2). En utilisant le théorème variationnel, déterminer la limite supérieure pour l'énergie de l'état fondamental.

On donne :

$$\frac{d^2}{dx^2} \left[\frac{\tilde{\psi}(x)}{(1 + \alpha x^2)^2} \right] = \left[\frac{24\alpha^2 x^2}{(1 + \alpha x^2)^4} \right] - \left[\frac{4\alpha}{(1 + \alpha x^2)^3} \right] \quad (4)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 dx}{(1 + \alpha x^2)^n} dx = \frac{(2n-5)(2n-7)\dots(1)}{(2n-2)(2n-4)\dots(2)} \times \frac{\pi}{\sqrt{\alpha}} \quad (5)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{(1 + \alpha x^2)^n} dx = \frac{(2n-3)(2n-5)(2n-7)\dots(1)}{(2n-2)(2n-4)(2n-6)\dots(2)} \times \frac{\pi}{\sqrt{\alpha}} \quad (6)$$

EXO 2 (7 pts)

Un électron π astreint à se mouvoir, par délocalisation, le long d'une molécule conjuguée de longueur a ($0 \leq x \leq a$). La longueur totale de la molécule vaut approximativement $a = 6.42 \text{ \AA}$. L'électron au sein de la molécule est régi par le potentiel $V(x) = \frac{U_0 x}{a}$.

1. Écrire l'hamiltonien du système.
2. Décrire brièvement le principe de base de la théorie des perturbations.
3. Identifier les termes $\psi(x)^{(0)}$, $\hat{H}^{(0)}$, $\hat{H}^{(1)}$.
4. Calculer la probabilité de trouver l'électron π sur la portion $x = (1/4)a$ à $x = (3/4)a$. Nous rappelons que la probabilité de trouver la particule sur la position x et $x + dx$ est :

$$\langle \psi(x) | \psi(x) \rangle = \frac{2}{a} \int_x^{x+dx} \sin^2 \left(\frac{n \pi x}{a} \right) dx \quad \text{avec } n \in \mathcal{N}^* \quad (7)$$

5. En utilisant la méthode des perturbations, déterminer en fonction de U_0 l'énergie de la première correction $E^{(1)}$. Écrire l'expression de l'énergie totale globale (avec et sans perturbation) de l'électron π . Nous rappelons que l'énergie totale sans perturbation est :

$$E^{(0)} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2 m a^2} \quad \text{avec } n \in \mathcal{N}^* \quad (8)$$

EXO 3 (6 pts)

Un électron π astreint à se mouvoir, par délocalisation, le long d'une molécule conjuguée de longueur a ($0 \leq x \leq a$). L'électron au sein de la molécule est régi par le potentiel $V(x) = C x^2$. Le comportement de l'électron, en absence de toute perturbation, est décrit par la fonction d'onde :

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{n \pi x}{a} \right) \quad \text{avec } n \in \mathcal{N}^* \quad (9)$$

1. Écrire l'hamiltonien du système.
2. Identifier les termes $\psi(x)^{(0)}$, $\hat{H}^{(0)}$, $\hat{H}^{(1)}$.
3. En utilisant la méthode des perturbations, déterminer en fonction de C l'énergie de la première correction $E^{(1)}$. Écrire l'expression de l'énergie totale globale (avec et sans perturbation) de l'électron π . Nous rappelons que l'énergie totale sans perturbation est :

$$E^{(0)} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2 m a^2} \quad \text{avec } n \in \mathcal{N}^* \quad (10)$$