



HAL
open science

Eléments de Mécanique quantique pour l'atomistique et la spectroscopie (précédemment “ Précis de mécanique quantique ”)

Daniel Canet

► **To cite this version:**

Daniel Canet. Eléments de Mécanique quantique pour l'atomistique et la spectroscopie (précédemment “ Précis de mécanique quantique ”). Licence. France. 2011. hal-02902679

HAL Id: hal-02902679

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-02902679v1>

Submitted on 20 Jul 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Éléments de Mécanique quantique pour l'atomistique et la spectroscopie

(précédemment « Précis de mécanique quantique »)

Daniel Canet

Avant-Propos

Cet ouvrage d'enseignement (sans prétention) est paru sous forme papier il y a une vingtaine d'années. Les seules modifications qui lui ont été apportées ne concernent que quelques ajouts, la mise en page et la correction de nombreuses coquilles. Se voulant avant tout efficient, l'ouvrage est assez dépouillé en ce sens que l'on a (volontairement) évité l'aspect historique ou anecdotique au profit des points fondamentaux. On s'est abstenu de procéder à des développements mathématiques trop généraux ou trop élaborés en leur préférant une approche plus simple et plus pragmatique. L'originalité de la présentation réside dans de nombreux exercices et problèmes (dont on trouve la solution à la fin de chaque chapitre) qui, chaque fois que cela est possible, se substituent à l'exposé traditionnel. Ainsi, la consultation de ce manuel devrait être interactive. En outre, une vingtaine de problèmes de synthèse, accompagnés de leur correction, est proposée en fin d'ouvrage.

Nécessairement, un tel ouvrage ne saurait être exhaustif et s'adresse plus spécialement à des étudiants de chimie-physique. Il est consacré aux premières notions de mécanique quantique (fonctions d'onde, équation de Schrödinger de première espèce, oscillateur, rotateur, atome à un électron et extension à l'atome à plusieurs électrons) mais également à des notions plus élaborées (traitement multiélectronique des atomes, méthode des perturbations, systèmes dépendant explicitement du temps). L'accent est mis sur les atomes, les molécules n'intervenant qu'au travers d'exemples illustratifs ou d'applications (interactions et spectroscopies atomiques et moléculaires).

DC, juillet 2020

Table des matières

1 Les principes de la mécanique quantique	5
1.1 Description probabiliste d'un système microscopique	6
1.2 Mesure d'une grandeur physique	8
1.3 Opérateurs commutables. Grandeurs compatibles. Principe d'incertitude	11
1.4 Matrice associée à un opérateur	12
Annexe 1.1- La méthode des perturbations (ne dépendant pas du temps)	20
Annexe 1.2- Spectrométrie de vibration (compléments)	23
Solution des exercices et problèmes du chapitre 1	26
2 Le moment cinétique en mécanique quantique	32
2.1 Expression des opérateurs associés aux composantes du moment cinétique et propriétés de commutation	33
2.2 Expression des opérateurs \hat{L}_z , \hat{L}^2 et Δ en coordonnées sphériques	34
2.3 Propriétés générales des opérateurs associés au moment cinétique	36
2.4 Le moment cinétique orbital. Harmoniques sphériques	38
2.5 Le moment cinétique de spin	42
Solution des exercices et problèmes du chapitre 2	45
3 L'atome	50
3.1 L'atome à un électron	51
3.2 Aperçu sur la résolution de l'équation de Schrödinger (atome à un électron)	51
3.3 Nomenclature des états de l'atome à un électron. Orbitales atomiques	52
3.4 Représentation des orbitales atomiques	54
3.5 Etat fondamental de l'atome d'hélium dans l'approximation monoélectronique	66
3.6 Les orbitales de Slater. Configuration électronique des atomes	69
3.7 Traitement multiélectronique de l'atome d'hélium	71
3.8 Classification des états des systèmes multiélectroniques (application aux atomes à plusieurs électrons)	74
Annexe 3.1- Calcul de $\langle V \rangle = \left\langle \mathbf{1s(1)\mathbf{1s(2)} \left \frac{1}{r_{12}} \right \mathbf{1s(1)\mathbf{1s(2)} \right\rangle$ dans le cas de l'atome d'hélium	80
Annexe 3.2- La méthode variationnelle	81
Annexe 3.3- Commutation des opérateurs \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{L}_z et \hat{S}_z d'un système multiélectronique	81
Solution des exercices et problèmes du chapitre 3	83
4 Systèmes dépendant explicitement du temps	92
4.1 Equation de Schrödinger	93
4.2 Calcul de perturbation fonction du temps	94
4.3 Cas particulier de l'interaction avec une onde électromagnétique : spectroscopie	95
4.4 Transitions électroniques dans l'atome	97
4.5 Spectroscopie de rotation	101
4.6 Spectroscopie de vibration	101
4.5 Résonance magnétique	104
Solution des exercices et problèmes du chapitre 4	107
5 Problèmes de synthèse	112
5.1 Double puits de potentiel	113
5.2 Puits de potentiel dissymétrique	115
5.3 Les deux formes de la molécule d'ammoniac	117
5.4 Modèle de deux oscillateurs pour l'interaction de Van der Waals	119
5.5 Structure fine de rotation dans les spectres de vibration	121
5.6 Opérateurs de rotation (cas d'un spin $\frac{1}{2}$)	123
5.7 Zero-field splitting	125
5.8 Système de deux spins équivalents	127
5.9 Résonance magnétique de noyaux quadripolaires	130

5.10 Extinction du moment cinétique orbital	132
5.11 Coefficient d'écran définissant le déplacement chimique en RMN	134
5.12 Couplage quadropolaire	136
5.13 Adaptation des orbitales <i>d</i> à un complexe octaédrique déformé	139
5.14 Interaction de Van der Waals entre deux atomes d'hydrogène	142
5.15 Formation d'hydrogène moléculaire	145
5.16 Transitions entre niveaux d'énergie d'un système de deux spin $\frac{1}{2}$ avec couplage dipolaire	147
5.17 Transitions induites par une perturbation aléatoire	152
5.18 Effet Stark de l'atome d'hydrogène	155
5.19 Structure hyperfine du niveau $n=1$ de l'atome d'hydrogène	158
5.20 L'opérateur densité	161
Constantes fondamentales	164
Facteurs de conversion	165
Spectre électromagnétique	166

Chapitre 1

LES PRINCIPES DE LA MECANIQUE QUANTIQUE

1.1 Description probabiliste d'un système microscopique. Principe n° 1 de la mécanique quantique

La mécanique classique, qui est fondée sur le postulat $\vec{F} = m\vec{\gamma}$ et qui fournit à chaque instant la position et la trajectoire d'un système *macroscopique*, ne permet pas en général de prévoir ou même d'interpréter le comportement d'un système *microscopique*. On appellera système la plus petite entité, qui, répliquée à N exemplaires (copies) indépendants les uns des autres, constituent un échantillon (exemples : l'atome dans un gaz monoatomique, la molécule dans un échantillon liquide, etc...). On conçoit qu'il n'est plus possible de prévoir le comportement de chaque copie, mais plutôt d'évaluer des *proportions* s'appliquant à *l'échantillon tout entier*. Cette notion de proportion se transforme en *probabilité* s'il s'agit d'une *seule copie*. De même, une *observable* ne pourra être déterminée qu'en valeur moyenne.

La mécanique quantique est une généralisation (ou formalisation) de la mécanique ondulatoire qui s'est développée en prenant appui sur le concept de dualité onde-particule de L. de Broglie (1926) ; il généralisa à tout système particulaire la dualité onde lumineuse-photon : à une particule d'énergie E et de quantité de mouvement (ou pulsation) p , on peut associer une onde de fréquence ν et de longueur d'onde λ obéissant aux relations :

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.2)$$

où h est la constante de Planck : $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Joule seconde.

La mécanique quantique repose sur plusieurs axiomes (ou principes) qui se substituent à l'axiome unique de la mécanique classique ($\vec{F} = m\vec{\gamma}$). Ces axiomes ne concernent que l'aspect probabiliste évoqué plus haut, par opposition à la notion de position et de trajectoire de la mécanique classique.

Principe n° 1

La description de l'état d'une particule à l'instant t se fait au moyen d'une fonction complexe $\psi(x,y,z,t)$, appelée fonction d'onde, dont le carré du module a pour signification physique la probabilité de trouver la particule à l'instant t dans l'élément de volume $dx dy dz$ centré sur (x,y,z) :

$$dP(x, y, z, t) = |\psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz \quad (1.3)$$

Toute superposition linéaire de fonctions d'onde est une fonction d'onde possible.

Nous verrons plus loin que cette fonction obéit à une équation très générale (équation de Schrödinger).

La notion de fonction d'onde provient de l'équation de propagation des ondes (conséquence des équations de

Maxwell) : $\Delta \vec{E} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$ pour le champ électrique et $\Delta \vec{H} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2}$ pour le champ magnétique. Pour une

onde polarisée rectilignement (E_x noté ψ ; $E_y = E_z = 0$), la densité d'énergie est proportionnelle à $|E_x|^2$ (ou $|\psi|^2$),

elle-même proportionnelle à la densité de photons si on se réfère à la dualité onde lumineuse-photons. On conçoit

alors que $|\psi(x, y, z, t)|^2$ puisse représenter la densité de probabilité de présence dans l'élément $dx dy dz$, sans que

ces considérations ne constituent une « démonstration » du principe n°1.

Propriétés des fonctions d'onde

Dans la suite, il arrivera que l'on utilise le terme « vecteur » pour désigner la fonction d'onde ψ .

1) Une fonction d'onde est définie à un facteur de module 1 près. En effet, soit $\psi' = \exp(i\alpha)\psi$, où α est indépendant des variables (et $i^2 = -1$) :

$$|\psi'(x, y, z, t)|^2 = |\exp(i\alpha)|^2 |\psi(x, y, z, t)|^2 = |\psi(x, y, z, t)|^2$$

2) La probabilité de trouver la particule dans l'espace est égale à 1. Il en résulte que :

$$\int_{\text{tout l'espace}} |\psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = 1 \quad (1.4)$$

La fonction ψ est donc « de carré sommable ». De plus, l'intégrale du carré de son module sur tout l'espace étant égale à l'unité, elle est dite normée (ou normalisée). Cela implique que ψ tende rapidement vers zéro lorsqu'une des variables x , y ou z tend vers l'infini. Lorsqu'un calcul conduira à une fonction d'onde à un coefficient multiplicatif près, il sera judicieux de fixer la valeur de ce coefficient pour que la relation (1.4) soit satisfaite. Cette opération sera désignée sous le nom de normation.

3) Lorsque la variable temps n'intervient pas explicitement dans la fonction, on dira que l'on a affaire à un système dans un état stationnaire (ce seront les seules situations envisagées dans la première partie de ce cours ; elles correspondent à des systèmes dont les interactions possibles avec l'extérieur ne dépendent pas du temps).

4) La notion de fonction d'onde peut être généralisée à d'autres variables que celles définissant la position d'une seule particule (exemples : variables de spin, variables angulaires définissant l'orientation du rotateur, variable d'élongation d'un oscillateur, ensemble de variables de position d'un système multiparticulaire, etc...).

5) Les fonctions d'onde définissent un espace de Hilbert avec comme définition du produit scalaire :

$$\langle \psi | \psi' \rangle = \int_{\text{espace des variables}} \psi^* \psi' d\tau \quad (1.5)$$

ψ^* désigne le conjugué complexe de la fonction ψ alors que la notation $\langle \text{bra} | \text{ket} \rangle$ (de l'anglais « bracket ») est appelée notation de Dirac. On peut immédiatement remarquer que $\langle \psi' | \psi \rangle = \langle \psi | \psi' \rangle^*$ et que le carré de la norme

(produit scalaire de la fonction ψ par elle-même) est conforme à ce qui a été dit plus haut $\langle \psi | \psi \rangle = \int |\psi|^2 d\tau$

Formellement, le vecteur ψ d'un espace de Hilbert à n dimensions est défini par un ensemble de nombres complexes, x_1, x_2, \dots, x_n qui vérifie les propriétés suivantes :

- Il existe un vecteur nul pour lequel $x_i = 0$ pour tout i .
- Deux vecteurs ψ et ψ' sont égaux si $x_i = x'_i$ pour tout i .
- Le vecteur ψ est égal à la somme de deux vecteurs ψ' et ψ'' ($\psi = \psi' + \psi''$) si $x_i = x'_i + x''_i$ pour tout i .
- Le vecteur ψ' est égal à $\lambda\psi$ ($\psi' = \lambda\psi$) si $x'_i = \lambda x_i$ pour tout i .
- Les x_i sont appelés composantes du vecteur ψ .

Exercice 1.1



Figure 1.1

Soit une particule confinée sur un segment de droite de longueur L comme indiqué figure 1.1 (modèle des électrons libres dans un métal ; des électrons π des polyènes conjugués). Le calcul (*vide infra*) conduit à une fonction d'onde du type :

$$\psi = C \sin \frac{k\pi x}{L} \quad k = 1, 2, 3, \dots \text{ pour } 0 \leq x \leq L, \psi = 0 \text{ en dehors du segment de droite.}$$

- 1) Pourquoi ψ convient-elle comme fonction d'onde ?
- 2) Que représente le coefficient C ? Le calculer.
- 3) Représenter la densité de probabilité pour $k=1, 2$ et 3 . Commenter.

1.2. Mesure d'une grandeur physique. Principes n° 2, 3 et 4 de la mécanique quantique.

Principe n° 2

A tout observable A , mesuré sur le système étudié, est associé un opérateur \hat{A} , linéaire et hermitique, tel que le résultat de la mesure de A dans un état représenté par le vecteur ψ est égal à :

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle = \int_{\text{espace des variables}} \psi^* (\hat{A} \psi) d\tau \quad (1.6)$$

$\langle A \rangle$ sera appelée valeur moyenne ou moyenne quantique (ou « expectation value »).

L'opérateur \hat{x} est la fonction x elle-même alors que $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$

La notation $(\hat{A} \psi)$ ou $\hat{A}|\psi\rangle$ ou encore $|\hat{A} \psi\rangle$ signifie qu'il s'agit de l'action de l'opérateur sur le vecteur ψ (transformation de ψ sous l'effet de \hat{A} . Exemple : \hat{A} : opérateur de dérivation).

Un opérateur \hat{A} est dit linéaire si (λ et μ étant des nombres complexes indépendants des variables)

$$\hat{A}(\lambda \psi + \mu \psi') = \lambda \hat{A}|\psi\rangle + \mu \hat{A}|\psi'\rangle.$$

Un opérateur \hat{A} est dit hermitique si

$$\int \psi^* (\hat{A} \psi') d\tau = \int (\hat{A} \psi)^* \psi' d\tau$$

ou en notation de Dirac

$$\langle \psi | \hat{A} \psi' \rangle = \langle \hat{A} \psi | \psi' \rangle \quad (1.7)$$

Il résulte de cette définition de l'hermiticité que $\langle A \rangle$ est un réel pourvu que \hat{A} soit hermitique :

$$\langle A \rangle^* = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle^* = \langle \hat{A} \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle = \langle A \rangle$$

A propos de la définition de la valeur moyenne, on peut remarquer que

$$\langle x \rangle = \int_{\text{espace}} x |\psi|^2 d\tau$$

$|\psi|^2$ représentant la densité de probabilité. Cette dernière s'apparente à une fonction de distribution et on retrouve la définition classique d'une moyenne.

Opérateurs usuels

La première étape du passage à la mécanique quantique consiste à remplacer dans toute expression les grandeurs classiques par leurs opérateurs associés. Comme indiqué dans l'énoncé du postulat précédent :

- Aux grandeurs de positions x, y, z sont associées les fonctions x, y, z elles-mêmes. Les opérateurs interviennent alors de façon purement multiplicative.

$$\hat{x} = x \tag{1.8}$$

- A la composante p_x de la quantité de mouvement est associé l'opérateur :

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \tag{1.9}$$

La forme de cet opérateur peut se justifier (sans que cela ne constitue une démonstration) à l'aide de la relation de de Broglie $p = h/\lambda$ et de l'équation de propagation d'une onde électromagnétique

$$\psi \propto \exp 2i\pi(x/\lambda - \nu t). \text{ Il vient en effet } \frac{d\psi}{dx} = \left(\frac{2i\pi}{\lambda}\right)\psi \text{ d'où } \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = \frac{h}{\lambda} \psi \equiv p\psi.$$

Il en résulte que l'opérateur associé à l'énergie cinétique qui, en mécanique classique, peut s'écrire

$$T = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

est de la forme :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \tag{1.10}$$

L'opérateur associé à l'énergie totale $T+V$ est appelé opérateur hamiltonien \hat{H} :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{V} \tag{1.11}$$

où \hat{V} est l'opérateur associé à l'énergie potentielle, obtenu en remplaçant, dans cette dernière, les grandeurs classiques par leurs opérateurs associés.

Exercice 1.2

Donner la forme de l'opérateur \hat{V}

- 1) pour la particule confinée sur un segment de droite.
- 2) pour l'oscillateur (particule subissant une force de rappel proportionnelle à son élongation $x = r - r_e$; r, r_e : distances entre la particule et un point fixe, respectivement pour une position quelconque et à l'équilibre ; la constante de proportionnalité sera notée k).
- 3) pour l'électron dans l'atome d'hydrogène.

Exercice 1.3.

On reprend l'exemple de la particule confinée sur un segment de droite de longueur L et la fonction d'onde de l'exercice 1.1.

- 1) Calculer la valeur moyenne de la position et commenter.
- 2) Calculer la valeur moyenne de la quantité de mouvement et commenter.

Etats propres

Principe n° 3

Si l'état d'un système est décrit par un vecteur ψ_k , tel que $\hat{A}|\psi_k\rangle = a_k|\psi_k\rangle$, on dira que $|\psi_k\rangle$ est un vecteur propre de l'opérateur \hat{A} associé à la valeur propre a_k . Alors, la mesure de A dans cet état conduit toujours (pour tout système) à la même valeur a_k . L'observable est alors définie par une valeur unique et non plus en valeur moyenne.

Les propriétés démontrées ci-dessous sont liées à ce principe :

- Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles. $\hat{A}|\psi_k\rangle = a_k|\psi_k\rangle$ entraîne que $a_k = \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_k \rangle$ (pour simplifier, on supposera que le vecteur ψ_k est normé) donc $a_k = a_k^*$.
- Si $|\psi_k\rangle$ est un vecteur propre, $\lambda|\psi_k\rangle$ l'est également. En choisissant convenablement λ , il sera donc toujours possible de normer un vecteur propre.
- Les vecteurs propres d'un opérateur hermitique sont orthogonaux s'ils sont associés à des valeurs propres distinctes.

Soient $\hat{A}|\psi_k\rangle = a_k|\psi_k\rangle$ et $\hat{A}|\psi_l\rangle = a_l|\psi_l\rangle$. On peut alors écrire

$$\langle \psi_l | \hat{A} | \psi_k \rangle = a_k \langle \psi_l | \psi_k \rangle \text{ et } \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_l \rangle = a_l \langle \psi_k | \psi_l \rangle.$$

En prenant le conjugué complexe de cette dernière relation, il vient (puisque a_l est réelle) :

$$\langle \psi_l | \hat{A} | \psi_k \rangle = a_l \langle \psi_l | \psi_k \rangle$$

Il en résulte que $(a_k - a_l)\langle \psi_k | \psi_l \rangle = 0$. Comme $a_k \neq a_l$, les deux vecteurs $|\psi_k\rangle$ et $|\psi_l\rangle$ sont orthogonaux. Cette propriété peut être étendue au cas de valeurs propres multiples (dites encore valeurs propres « dégénérées »).

- Soient deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} indépendants, c'est-à-dire agissant sur des fonctions de nature différente. Si on désigne par ψ_k et ϕ_l les vecteurs propres des opérateurs \hat{A} et \hat{B} , associées aux valeurs propres a_k et b_l , alors les vecteurs propres de $\hat{A} + \hat{B}$ sont obtenus en effectuant tous les produits possibles $\psi_k \phi_l$, les valeurs propres correspondantes étant égales à $(a_k + b_l)$:

$$(\hat{A} + \hat{B})\psi_k \phi_l = (a_k + b_l)\psi_k \phi_l \quad (1.12)$$

- Les vecteurs propres de l'opérateur hamiltonien correspondent à des états pour lesquels l'énergie de chaque système est parfaitement définie. Il s'agit donc d'états stationnaires (le système ne subit aucune interaction susceptible de modifier son énergie au cours du temps). L'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.13)$$

peut également s'écrire pour un système ne dépendant que des variables d'espace

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + \hat{V}\psi = E\psi \quad (1.14)$$

connue sous le nom d'équation de Schrödinger de première espèce. C'est l'équation de base de tout problème de physico-chimie faisant appel à la mécanique quantique, consistant à caractériser les états propres pour lesquels l'énergie du système est parfaitement définie.

Principe n° 4

L'ensemble des vecteurs propres de l'hamiltonien constitue un système orthonormé complet de l'espace des fonctions d'onde.

Problème 1.1 : Particule confinée sur un segment de droite

1) Ecrire l'équation de Schrödinger pour la particule confinée sur un segment de droite (voir exercice 1.1) et résoudre l'équation différentielle correspondante (on notera α^2 la quantité $2mE/\hbar^2$)

2) Utiliser la condition aux limites en $x=0$ pour déterminer une relation entre les deux constantes d'intégration de la solution trouvée en (1).

3) A l'aide de la condition aux limites en $x=L$, retrouver la fonction d'onde de l'exercice 1.1. Quelle est la valeur de l'énergie en fonction du nombre quantique k ?

4) Montrer que l'on peut se limiter aux valeurs strictement positives du nombre quantique k .

5) Montrer que dans le cas d'un système macroscopique (m et L de l'ordre de l'unité), k doit être très grand. En déduire que la densité de probabilité est uniforme sur le segment de droite et que l'énergie n'est plus quantifiée.

6) Le comportement des électrons π des polyènes conjugués peut être interprété à l'aide du modèle de la particule confinée sur un segment de droite. Sachant que pour une molécule de N carbones, $N/2-1$ niveaux d'énergie sont occupés (en partant du niveau le plus bas), qu'une transition électronique (spectres d'absorption) a lieu entre le dernier niveau occupé et le premier niveau vide et que la fréquence de cette transition obéit à la relation de Bohr $\Delta E = h\nu$, établir la relation entre λ (longueur d'onde associée à cette transition) et d , distance carbone-carbone. On utilisera une valeur de $1,35 \text{ \AA}$ pour d et on calculera λ pour l'hexa-2,4-diène ($N=6$, que l'on peut schématiser par C-C=C-C=C-C), la valeur expérimentale étant $\lambda=227 \text{ nm}$.

($m=9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$; $h=6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$).

7) On considère maintenant que la particule est confinée dans un cube de côté L . Ecrire l'Hamiltonien du système et, après avoir remarqué qu'il se compose de trois termes indépendants, donner l'expression des valeurs propres et fonctions propres.

1.3 Opérateurs commutables. Grandeurs compatibles. Principe d'incertitude

On définit le commutateur de deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} par

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1.15)$$

Ce commutateur n'a de sens que s'il est appliqué à une fonction ψ . Lorsque ce commutateur est nul, les deux grandeurs A et B sont dites compatibles, puisque, comme cela est démontré ci-dessous, les opérateurs \hat{A} et \hat{B} possèdent le même ensemble de vecteurs propres.

Supposons donc que $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ et que $\hat{A}\psi_k = a_k\psi_k$ (ψ_k vecteur propre de \hat{A} associé à la valeur propre de a_k).

On peut donc écrire :

$$\hat{B}\hat{A}\psi_k = \hat{A}(\hat{B}\psi_k) = a_k(\hat{B}\psi_k)$$

Il résulte de la dernière égalité que $(\hat{B}\psi_k)$ est vecteur propre de \hat{A} associé à la valeur propre de a_k . S'il existe un seul type de vecteur propre associé à a_k (les différents vecteurs propres ne se distinguant que par un facteur multiplicatif), autrement dit si a_k n'est pas dégénérée, alors $(\hat{B}\psi_k)$ est proportionnel à ψ_k :

$$(\hat{B}\psi_k) = b_k\psi_k,$$

ce qui signifie que ψ_k est également vecteur propre de \hat{B} . En d'autres termes, un état propre de \hat{A} (pour lequel la mesure de la grandeur A conduit à a_k pour tout système) est encore état propre de \hat{B} : les grandeurs A et B sont donc déterminables conjointement avec une précision infinie, d'où la notion de compatibilité de ces deux grandeurs. (Le raisonnement qui vient d'être développé peut être généralisé au cas de valeurs propres dégénérées).

Exercice 1.4

Calculer les commutateurs $[\hat{x}, \hat{p}_y]$ et $[\hat{x}, \hat{p}_x]$

L'incompatibilité de ces deux dernières grandeurs (position et quantité de mouvement) peut être évaluée au moyen de la relation d'incertitude de Heisenberg :

$$\Delta x \Delta p_x \approx h \tag{1.16}$$

qui indique que les incertitudes commises sur la mesure de la position et de la quantité de mouvement sont corrélées (si x pouvait être mesuré avec une précision infinie, $\Delta x = 0$, alors $\Delta p_x = \infty$, et la quantité de mouvement est totalement indéterminée).

1.4 Matrice associée à un opérateur

Soit un vecteur $|\psi\rangle$, décrivant un état du système, développé sur une base orthonormée $\{\phi_i\}$:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n x_i |\phi_i\rangle$$

De même, le vecteur $|\psi'\rangle$ résultant de l'action d'un opérateur \hat{A} sur $|\psi\rangle$ ($|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$) peut s'écrire :

$$|\psi'\rangle = \sum_i x'_i |\phi_i\rangle$$

Il est clair qu'à ψ et ψ' peuvent être associées deux matrices colonnes \mathbf{X} et \mathbf{X}' :

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ x_n \end{bmatrix} \qquad \mathbf{X}' = \begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \cdot \\ x'_n \end{bmatrix}.$$

Compte tenu des propriétés d'orthonormation de la base $\{\phi_i\}$, on déduit de $\psi' = \hat{A}\psi$ une relation entre X' et X :

$$x'_k = \sum_j \langle \phi_k | \hat{A} | \phi_j \rangle$$

On définira alors une matrice (n,n) A , associée à l'opérateur \hat{A} et construite sur la base $\{\phi_j\}$ d'éléments a_{kj} égaux à

$$a_{kj} = \langle \phi_k | \hat{A} | \phi_j \rangle \quad (1.17)$$

ce qui conduit à l'écriture matricielle suivante :

$$X' = AX \quad (1.18)$$

La matrice A est telle que la $j^{\text{ième}}$ colonne représente l'image de ϕ_j sous l'action de \hat{A} , exprimée dans la base $\{\phi_k\}$.

Cette matrice est dotée des propriétés suivantes :

- 1) si l'opérateur \hat{A} est hermitique, sa matrice associée l'est aussi : $a_{jk} = a_{kj}^*$.
- 2) l'action successive de deux opérateurs \hat{A}_1 et \hat{A}_2 se traduit par le produit matriciel $A_1 A_2$.
- 3) si, à partir de $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$, on peut écrire $|\psi\rangle = \hat{A}^{-1}|\psi'\rangle$, la matrice associée à \hat{A}^{-1} est l'inverse de la matrice associée à \hat{A} .
- 4) la valeur moyenne d'une grandeur a dans un état défini par la fonction ψ ,

$$\langle a \rangle = \sum_{i,j} x_i^* x_j \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle,$$

s'écrit sous forme matricielle :

$$\langle a \rangle = X^\dagger A X \quad (1.19)$$

où X^\dagger représente la transposée conjuguée complexe de la matrice colonne X . On peut noter que de façon générale le produit scalaire $\langle \psi | \psi' \rangle$ peut se mettre sous la forme $\langle \psi | \psi' \rangle = X^\dagger X'$.

- 5) changement de base : considérons deux bases distinctes $\{\phi_i\}$ et $\{\theta_k\}$ avec :

$$\theta_k = \sum_i S_{ik} \phi_i.$$

ψ peut être développée sur chacune de ces deux bases,

$$\psi = \sum_i x_i \phi_i = \sum_k y_k \theta_k = \sum_k y_k \left(\sum_i S_{ik} \phi_i \right) = \sum_i \left(\sum_k S_{ik} y_k \right) \phi_i$$

ce qui conduit par identification à la relation (qui n'implique pas que les bases soient orthonormées)

$$x_i = \sum_k S_{ik} y_k$$

qui s'écrit sous forme matricielle :

$$X = S Y \quad (1.20)$$

S est appelée matrice de passage de la base $\{\phi_i\}$ vers la base $\{\theta_k\}$.

Si la base $\{\phi_i\}$ est orthonormée, $S_{ik} = \langle \phi_i | \Theta_k \rangle$ et la $k^{\text{ième}}$ colonne de S est constituée des composantes de Θ_k sur la base $\{\phi_i\}$.

Soit B la matrice associée à l'opérateur \hat{A} dans la base $\{\Theta_k\}$.

En reportant (1.20) dans (1.18), il vient :

$$S Y' = A S Y,$$

$$Y' = (S^{-1} A S) Y.$$

Par conséquent,

$$B = S^{-1} A S \tag{1.21}$$

Comme les deux bases $\{\phi_i\}$ et $\{\Theta_k\}$ sont orthonormées :

$$S_{ik} = \langle \phi_i | \Theta_k \rangle \text{ et } (S^{-1})_{ki} = \langle \Theta_k | \phi_i \rangle$$

Donc

$$S^{-1} = S^\dagger. \tag{1.22}$$

Il en résulte que $|\det(S)| = 1$. La matrice S est dite unitaire.

6) La notion de valeur propre et fonction propre d'un opérateur est parallèle à celle de valeur propre et vecteur propre d'une matrice : $\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$ (où $|\psi\rangle$ est le vecteur propre associé à la valeur propre λ) peut également s'écrire $(\hat{A} - \lambda\hat{E})|\psi\rangle = 0$ où \hat{E} est l'opérateur identité.

En développant $\psi = \sum_i x_i \phi_i$ sur la base $\{\phi_i\}$, la relation précédente peut se mettre sous la forme

matricielle :

$$(A - \lambda E) X = 0 \tag{1.23}$$

qui n'est autre que l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres de la matrice A associée à l'opérateur \hat{A} .

De manière à échapper à une solution identiquement nulle pour le système linéaire (1.23), ce qui n'aurait aucune signification physique, on se doit de singulariser ce système et par conséquent d'annuler son déterminant. (1.23) donne donc naissance à l'équation caractéristique en λ :

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & \dots & a_{2n} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ a_{n1} & \dots & \dots & a_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{1.24}$$

qui possède au plus n solutions distinctes appelées valeurs propres. A chaque valeur propre λ_k est associé un vecteur propre de composantes x_1, x_2, \dots, x_n que l'on notera $S_{1k}, S_{2k}, \dots, S_{nk}$. L'équation caractéristique (1.24) implique la singularité du système linéaire (1.23) en x_1, x_2, \dots, x_n ; une relation supplémentaire doit

donc être ajoutée de façon à résoudre (1.23). Cette relation est arbitraire ; on optera généralement pour la condition de normation $\sum_i |x_i|^2 = 1$. La fonction propre ψ_k correspondant à la valeur propre λ_k peut se

mettre sous la forme

$$\psi_k = \sum_{i=1}^n S_{ik} \varphi_i.$$

La matrice (n,n) S construite à partir des éléments S_{ik} définie ci-dessus n'est autre que la matrice de passage de la base $\{\varphi_i\}$ vers la base $\{\psi_k\}$ (on peut montrer que les fonctions ψ_k sont indépendantes).

La matrice B obtenue à partir de A sous l'effet de ce changement de base : $B = S^{-1} A S$, est une matrice diagonale (sa $k^{\text{ième}}$ colonne représente l'image de la fonction ψ_k sous l'effet de l'opérateur \hat{A}) :

$$\begin{bmatrix} \lambda_1 & & & \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda_n \end{bmatrix}.$$

On a ainsi diagonalisé la matrice A .

On retrouvera, à propos de leurs matrices associées, les propriétés des opérateurs hermitiques :

- les valeurs propres sont réelles.
- à deux valeurs propres distinctes sont associés deux vecteurs propres orthogonaux. L'ensemble (ψ_k)

constitue alors une base orthonormée et la matrice des vecteurs propres est telle que $S^{-1} = S^\dagger$.

Les invariants d'une matrice sont la trace et le déterminant. Avec $B = S^{-1} A S$, il vient :

- $Tr(B) = \sum_{i,k,l} (S^{-1})_{ik} A_{kl} S_{li} = \sum_{k,l} \left(\sum_i S_{li} (S^{-1})_{ik} \right) A_{kl} = \sum_{k,l} \delta_{lk} A_{kl} = Tr(A)$
- $\det(B) = \det(S^{-1}) \det(A) \det(S) = \det(S^{-1} S) \det(A) = \det(A)$

Exercice 1.5 : Déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres des trois matrices ci-dessous (matrices de Pauli)

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$$

Problème 1.2 : l'effet tunnel

- 1) Soit un flux de particules libres sur une droite indéfinie x (allant de $-\infty$ à $+\infty$) sans aucune position privilégiée.
 - a) Ecrire l'équation de Schrödinger et résoudre l'équation différentielle correspondante (on notera α la quantité $\sqrt{2mE/\hbar^2}$. Exceptionnellement, du fait de l'incommensurabilité du système, on ne pourra pas déterminer les constantes d'intégration et/ou de normation).

b) Montrer que chacun des deux termes de la solution trouvée ci-dessus est fonction propre de l'opérateur \hat{p}_x (opérateur quantité de mouvement). En déduire leur signification physique ainsi que l'expression de la densité de particules associée à chacun de ces deux termes (en fonction des constantes d'intégration).

2) Soit une particule (ou un flux de particules) se déplaçant de la gauche vers la droite et soumise au potentiel représenté par la figure 1.2. On supposera que les particules de la zone ③ (ou la probabilité de présence d'une particule dans la zone ③) proviennent de la zone ① après franchissement de la barrière de potentiel V_0 . On désignera par E l'énergie totale de la particule, qui, bien entendu se conserve dans les zones ①, ② et ③. On supposera que $E < V_0$, d'où l'expression « effet tunnel ».

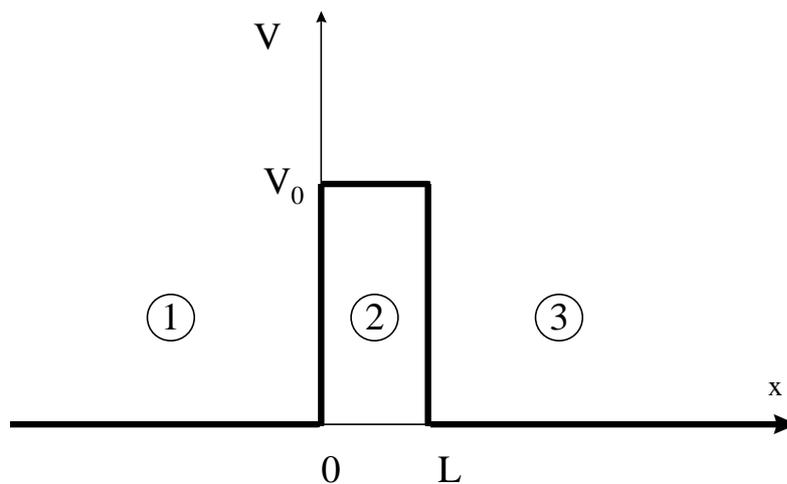


Figure 1.2

a) Ecrire et résoudre l'équation de Schrödinger pour chacune des 3 zones (en plus de la quantité α définie plus haut, on utilisera $\beta = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$).

b) Indiquer pourquoi l'une des 6 constantes d'intégration peut être considérée comme nulle. En utilisant et en justifiant les conditions de raccordement en $x=0$ et $x=L$, montrer que les 5 constantes restantes sont liées par 4 relations.

3) De façon à éviter au lecteur des calculs sans intérêt (qui découlent des équations établies précédemment), on donne le rapport des coefficients associés aux particules se déplaçant vers les x positifs dans les régions ① et ③ :

$$\frac{C_1}{C_3} = \frac{1}{4i\alpha\beta} \left[(i\alpha + \beta)^2 e^{(i\alpha - \beta)L} - (i\alpha - \beta)^2 e^{(i\alpha + \beta)L} \right]$$

a) Pourquoi la quantité $\tau = |C_3|^2 / |C_1|^2$ est-elle appelée coefficient de transmission ? Donner l'expression de $1/\tau$ en utilisant le résultat ci-dessus et vérifier que $\tau \rightarrow 1$ si $L \rightarrow 0$.

b) Donner une expression simplifiée de τ (en fonction de E , V_0 , m et L) en faisant les approximations suivantes : $e^{2\beta L} \gg e^{-2\beta L}$, $e^{2\beta L} \gg 2$.

c) A l'aide de l'expression trouvée en (b), calculer τ pour les deux situations ci-dessous (et commenter le résultat trouvé)

- une personne de 80 kg se déplaçant à la vitesse de 1 m s⁻¹ et se heurtant à un mur de 2 m de hauteur et de 10 cm d'épaisseur,

- un électron d'énergie 13,6 eV (énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène) se heurtant à une barrière de potentiel de 20 eV et d'épaisseur égale à 1 Å.

4) Le schéma de la figure 1.3 se réfère au principe du microscope par effet tunnel : une électrode à laquelle on applique une tension E est déplacée au-dessus d'une surface conductrice rugueuse (à l'échelle atomique ou moléculaire)

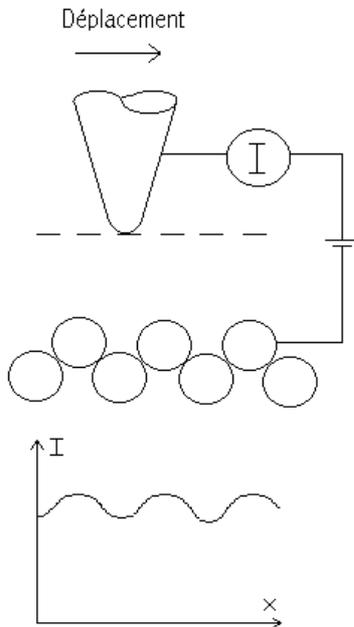


Figure 1.3

- Que sont, dans cette expérience, V_0 et τ ?
- Montrer alors que l'intensité I varie selon une loi du type $\exp(-KL)$ où L est la distance entre l'électrode et la surface. Pourquoi la mesure de I fournit-elle une image très précise de la surface ?

Problème 1.3 : L'oscillateur harmonique

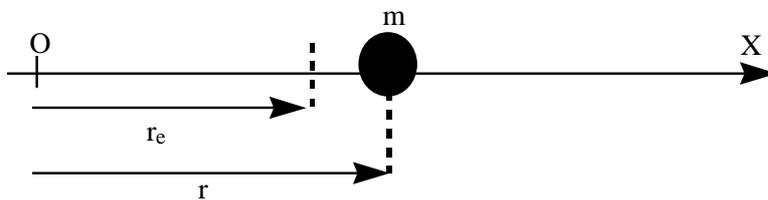


Figure 1.4

Soit une particule de masse m assujettie à se déplacer selon la direction X et dont la position par rapport à un point fixe O est notée r (r_e : distance à l'équilibre ; voir figure 1.4). En dehors de cette position d'équilibre, la particule est soumise à une force de rappel $F = -kx$ où $x = r - r_e$ (x est appelée variable d'élongation ; k est appelée constante de rappel ou constante de force).

- Rappeler brièvement le résultat essentiel d'un traitement classique (fréquence d'oscillation du ressort, ν_0).

2) Exprimer l'énergie cinétique et l'énergie potentielle en fonction de la variable x , de m et de k . Définir ce que l'on entendra, en mécanique quantique, par système et par variable. Définir l'hamiltonien et écrire l'équation de Schrödinger.

3) On procède au changement de variables suivant :

$$\xi = 2\pi\sqrt{\frac{m\nu_0}{h}}x, \quad \lambda = \frac{2E}{h\nu_0}$$

Réécrire l'équation de Schrödinger selon ces nouvelles variables et redéfinir l'hamiltonien \hat{H} .

4) L'opérateur « de montée » \hat{C} est défini par $\hat{C} = -\frac{d}{d\xi} + \xi$ alors que l'opérateur de descente \hat{D} est défini par

$\hat{D} = \frac{d}{d\xi} + \xi$. Exprimer les produits d'opérateurs $\hat{C}\hat{D}$ et $\hat{D}\hat{C}$ en fonction de \hat{H} et de l'opérateur identité \hat{E} .

5) On postule (ce qui sera justifié a posteriori) que les valeurs propres λ_r de \hat{H} sont simples et on notera ψ_r les fonctions propres correspondantes : $\hat{H}\psi_r = \lambda_r\psi_r$. Déterminer l'action de $\hat{C}\hat{D}$ et de $\hat{D}\hat{C}$ sur la fonction ψ_r , puis en appliquant le produit d'opérateurs $\hat{D}\hat{C}\hat{D}$ à ψ_r , montrer que $\hat{D}\psi_r$ est à nouveau une fonction propre de \hat{H} (qui n'est pas nécessairement normée) associée à la valeur propre λ_{r-2} . (Un calcul du même type montre que $\hat{C}\psi_r$ est fonction propre de \hat{H} associée à la valeur propre λ_{r+2}).

6) Soit ψ_0 la fonction propre associée à l'état fondamental. Justifier le fait que $\hat{D}\psi_0 = 0$; en déduire ψ_0 et λ_0 . La valeur trouvée pour λ_0 est-elle en accord avec le principe d'incertitude de Heisenberg ?

7) Donner l'expression générale de E_r en fonction de ν_0 (noter que les niveaux d'énergie sont équidistants) et, à l'aide de l'opérateur de montée, donner la forme des fonctions ψ_1 et ψ_2 .

8) En vue de l'établissement de la matrice associée à l'opérateur x (utile dans la suite de ce cours), on procédera selon les étapes ci-dessous :

a) Calculer par parties l'intégrale $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i d\psi_j$ et en déduire que $C_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \psi_j d\xi = D_{ji}$ (éléments

des matrices associées aux opérateurs \hat{C} et \hat{D}).

b) En utilisant le fait que \hat{C} et \hat{D} sont des opérateurs de montée et de descente, montrer que les seuls éléments non nuls des matrices associées à \hat{C} et \hat{D} sont du type $C_{r+1,r} = D_{r,r+1}$.

c) En se fondant sur la forme des opérateurs \hat{C} et \hat{D} et en utilisant $\hat{D}\hat{C} = \hat{H} + \hat{E}$, montrer que les seuls éléments non nuls de la matrice associée à \hat{x} sont du type

$$x_{r+1,r} = x_{r,r+1} = x_0 \sqrt{r+1}$$

Calculer x_0 .

9) Sachant qu'une transition (de vibration) ne peut avoir lieu entre les niveaux r et r' que si $\langle \psi_r | x \psi_{r'} \rangle \neq 0$, montrer que la transition $0 \rightarrow 1$ est permise (on calculera sa fréquence à l'aide de la relation de Bohr $\Delta E = h\nu$), alors que la transition $0 \rightarrow 2$ est interdite.

10) On considère une molécule diatomique (deux atomes de masses respectives m_1 et m_2 et dont la position est repérée par les abscisses respectives x_1 et x_2). En notant X le déplacement du centre de gravité et $x = x_2 - x_1$ (figure 1.5), montrer que l'énergie cinétique (en mécanique classique) se compose de deux termes, l'un correspondant au déplacement du centre de gravité, l'autre correspondant à l'énergie cinétique de vibration. Ce dernier terme fait apparaître une masse réduite μ que l'on exprimera en fonction de m_1 et m_2 et qui se substitue simplement à la masse m de l'oscillateur étudié dans les questions précédentes. Calculer alors en cm^{-1} ($\tilde{\nu}_0 = 1/\lambda$: inverse de la longueur d'onde) la fréquence de la transition de vibration $0 \rightarrow 1$ du monoxyde de carbone ($k_{\text{CO}} = 18,7 \cdot 10^5 \text{ dynes/cm}$).

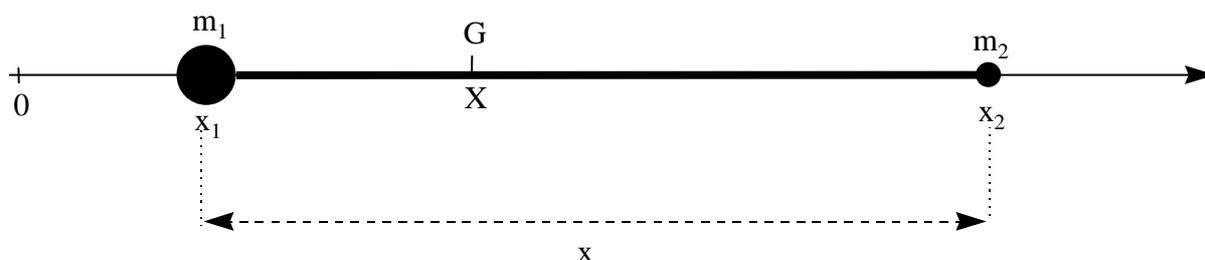


Figure 1.5

On trouvera dans l'annexe 1.2 une généralisation aux vibrations moléculaires dans une molécule polyatomique.

Problème 1.4 : L'oscillateur « anharmonique »

Le potentiel $\frac{kx^2}{2}$ (avec $x=r-r_e$; r : distance interatomique ; r_e : distance interatomique à l'équilibre ; k : constante de force) ne permet pas de rendre compte de toutes les caractéristiques d'un spectre de vibration. La première harmonique, en particulier, n'apparaît pas exactement à deux fois la fréquence fondamentale. Cette observation peut s'expliquer en considérant une forme plus réaliste du potentiel : lorsque x tend vers l'infini, il doit être égal à l'énergie de dissociation D_e (de la molécule diatomique qui sera prise comme modèle dans cette étude) et tendre vers l'infini lorsque r devient nul. Le potentiel de Morse (figure 1.6)

$$V(x) = D_e (1 - e^{-ax})^2$$

est certainement plus proche de la réalité que $\frac{kx^2}{2}$. Pour $x \rightarrow \infty$, $V(x) \rightarrow D_e$ alors que pour des valeurs négatives de x , $V(x)$ tend plus rapidement vers l'infini que $kx^2/2$.

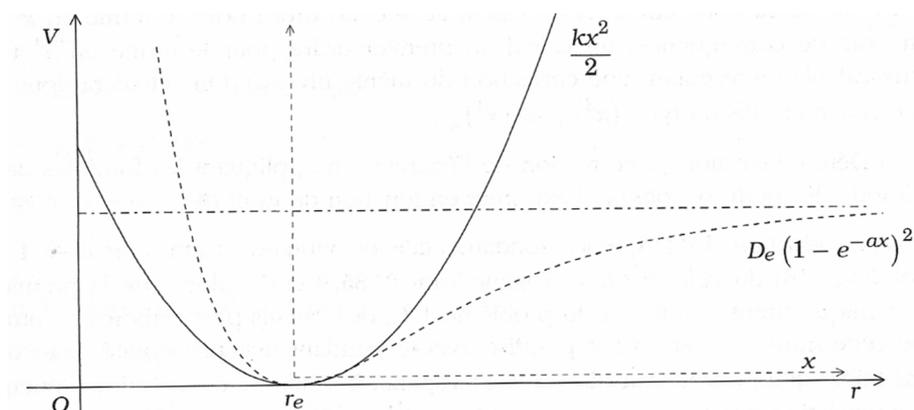


Figure 1.6

Comme on s'intéresse aux vibrations moléculaires, la variable x demeure suffisamment petite pour que $V(x)$ fasse l'objet d'un développement limité jusqu'au terme en x^4 que l'on pourra formellement exprimer selon :

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + fx^3 + gx^4$$

1) En effectuant un développement limité de $D_e(1 - e^{-ax})^2$, exprimer a, f et g en fonction de k et D_e . (Pour cela on développera les deux exponentielles $-2e^{-ax}$ et e^{-2ax} jusqu'à l'ordre quatre).

2) Dans le problème 1.3, il a été démontré que les seuls éléments non nuls de la matrice associée à x sont de la forme $x_{r+1,r} = x_{r,r+1} = x_0\sqrt{r+1}$ où $x_0 = \frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2h}{m\nu_0}}$ (m pouvant figurer la masse réduite et ν_0 la fréquence de

l'oscillateur en mécanique classique : $\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$) et où r est un entier positif ou nul associé à un niveau d'énergie de l'oscillateur simple. On se souviendra que, pour l'oscillateur simple, les valeurs de l'énergie

(considérées ici comme les valeurs à l'ordre zéro) sont égales à $E_r^{(0)} = \left(r + \frac{1}{2}\right)h\nu_0$. On appliquera la méthode des

perturbations de l'annexe 1.1, en considérant que fx^3 et gx^4 sont deux termes de faible amplitude venant s'ajouter à l'hamiltonien de l'oscillateur simple.

a) Montrer qu'il n'y a pas de correction de l'énergie au premier ordre due au terme en x^3 . Dans ce but, on recherchera la valeur des termes diagonaux de la matrice associée à x^3 en les écrivant sous forme d'un produit matriciel faisant intervenir trois fois la matrice associée à x (on tiendra compte de la structure particulière de cette dernière matrice).

b) On devra donc effectuer un calcul au second ordre pour le terme en x^3 et, par voie de conséquence, un calcul au premier ordre pour le terme en x^4 (ces deux calculs représentant une correction du même niveau). On calculera donc les éléments non nuls du type $(x^3)_{rk}$ et $(x^4)_{rr}$.

c) Déterminer alors la correction de l'énergie (en appliquant les formules de la méthode des perturbations) et l'exprimer en fonction de ν_0 et D_e .

d) Application : La fréquence fondamentale de vibration du chlorure d'hydrogène vaut $2885,9 \text{ cm}^{-1}$ alors que la première harmonique apparaît à $5668,0 \text{ cm}^{-1}$. Evaluer l'énergie de dissociation que l'on exprimera en kJ mol^{-1} .

Annexe 1.1 : La méthode des perturbations (ne dépendant pas du temps)

Il s'agit d'un calcul approché permettant d'accéder à une solution acceptable de l'équation de Schrödinger lorsque cette dernière ne peut s'accomoder d'un traitement analytique exact. Cette méthode s'applique à deux conditions :

- l'hamiltonien du système étudié peut se mettre sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (\text{A.1.1})$$

\hat{V} est supposé « petit » devant \hat{H}_0 (autorisant l'utilisation de développements limités) et sera considéré comme une perturbation du système régi par \hat{H}_0 .

- on sait résoudre l'équation de Schrödinger faisant intervenir \hat{H}_0 .

L'énergie du système étant bien définie, on s'adresse à l'équation de Schrödinger de première espèce :

$$\hat{H}\psi_r = E_r\psi_r \quad (\text{A.1.2})$$

On recherche E_r et ψ_r sachant que :

$$\hat{H}_0\psi_r^{(0)} = E_r^{(0)}\psi_r^{(0)} \quad (\text{A.1.3})$$

On écrira \hat{V} sous la forme :

$$\hat{V} = \varepsilon \hat{W} \quad (\text{A.1.4})$$

et on développera ψ_r et E_r selon :

$$\begin{aligned} \psi_r &= \psi_r^{(0)} + \varepsilon\psi_r^{(1)} + \varepsilon^2\psi_r^{(2)} \\ E_r &= E_r^{(0)} + \varepsilon E_r^{(1)} + \varepsilon^2 E_r^{(2)} \end{aligned} \quad (\text{A.1.5})$$

Calcul au premier ordre $E_r^{(1)}$ et $\psi_r^{(1)}$

En reportant (A.1.5) et (A.1.4) dans (A.1.2) et en ne conservant que les termes en ε , on obtient :

$$\hat{H}_0\psi_r^{(1)} + \hat{W}\psi_r^{(0)} = E_r^{(1)}\psi_r^{(0)} + E_r^{(0)}\psi_r^{(1)} \quad (\text{A.1.6})$$

1) $E_r^{(0)}$ est une valeur propre simple

En multipliant (A.1.6.) à gauche par $\psi_r^{(0)*}$ et en intégrant sur tout l'espace des variables, il vient :

$$E_r^{(1)} = W_{rr} = \langle \psi_r^{(0)} | \hat{W} | \psi_r^{(0)} \rangle \quad (\text{A.1.7})$$

La correction de l'énergie au 1^{ier} ordre est donc simplement égale à V_{rr} :

$$\boxed{E_r = E_r^{(0)} + V_{rr}} \quad (\text{A.1.7.bis})$$

Remarque : le calcul de la valeur moyenne de l'énergie sur un état qui serait défini par la fonction $\psi_r^{(0)}$ conduit à :

$$\langle E \rangle = \langle \psi_r^{(0)} | \hat{H}_0 + \hat{V} | \psi_r^{(0)} \rangle = E_r^{(0)} + V_{rr} \quad (\text{A.1.8})$$

qui n'est autre que l'énergie corrigée au premier ordre. Par conséquent, si on se contente d'une correction de l'énergie au premier ordre, on pourra conserver $\psi_r^{(0)}$ comme fonction d'onde décrivant le système.

La détermination de $\psi_r^{(1)}$ fait appel au développement sur le système complet formé par les fonctions propres de \hat{H}_0 :

$$\psi_r^{(1)} = \sum_{k'} C_{k'r} \psi_k^{(0)} \quad (\text{A.1.9})$$

La fonction d'onde corrigée au premier ordre doit être normée :

$$\langle \psi_r^{(0)} + \varepsilon \psi_r^{(1)} | \psi_r^{(0)} + \varepsilon \psi_r^{(1)} \rangle = \langle \psi_r^{(0)} | \psi_r^{(0)} \rangle + \varepsilon \left(\langle \psi_r^{(1)} | \psi_r^{(0)} \rangle + \langle \psi_r^{(0)} | \psi_r^{(1)} \rangle \right) = 1$$

(en négligeant le terme en ε^2).

Il s'ensuit que $\psi_r^{(1)}$ et $\psi_r^{(0)}$ sont orthogonales et que le développement de (A.1.9) ne fera intervenir que les valeurs de k' différentes de r . En reportant (A.1.9) dans (A.1.6), en multipliant à gauche par $\psi_k^{(0)*}$ et en intégrant sur tout l'espace, on obtient le coefficient C_{kr} :

$$C_{kr} = \frac{W_{kr}}{E_r^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (\text{A.1.10})$$

et la fonction d'onde, corrigée au premier ordre, s'écrit :

$$\boxed{\psi_r = \psi_r^{(0)} + \sum_{k \neq r} \frac{V_{kr}}{E_r^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}} \quad (\text{A.1.10.bis})$$

2) $E_r^{(0)}$ est une valeur propre dégénérée d'ordre n

Soient $\{\phi_{ri}^{(0)}\}$ un ensemble de n fonctions propres correspondant à la valeur propre $E_r^{(0)}$. La perturbation est susceptible de lever la dégénérescence, partiellement ou en totalité. *A priori*, on ne sait pas vers quelle fonction $\psi_r^{(0)}$ le système, représenté par une fonction ψ_r , tendrait pour une perturbation devenant nulle. On peut tout au plus écrire :

$$\psi_r^{(0)} = \sum_j d_j \phi_{rj}^{(0)} \quad (\text{A.1.11})$$

qui, reporté dans (A.1.6) et après multiplication à gauche par $\phi_{ri}^{(0)*}$, suivie d'une intégration sur tout l'espace, conduit à n équations du type (pour $i=1$ à n) :

$$\sum_j (W_{ij} - E_r^{(1)} \delta_{ij}) d_j = 0 \quad (\text{A.1.12})$$

Les relations (A.1.12) correspondent à la recherche des valeurs propres et vecteurs propres d'une matrice, notée $[w]$, construite sur le sous espace $\{\phi_{ri}^{(0)}\}$. $[w]$ est en fait un bloc de la matrice $[W]$ construite sur l'ensemble des fonctions propres de \hat{H}_0 . Les valeurs propres de $[w]$ sont les corrections de l'énergie au premier ordre. A la $i^{\text{ème}}$ valeur propre $E_{ri}^{(1)}$ est associée la fonction $\psi_{ri}^{(0)} = \sum_j d_{ij} \phi_{rj}^{(0)}$ (les d_{ij} sont les composantes du vecteur propre correspondant à $E_{ri}^{(1)}$).

Ainsi, si $[w]$ comporte n valeurs propres distinctes, on trouve n corrections de l'énergie au 1^{ier} ordre ($\varepsilon E_{ri}^{(1)}$) et la dégénérescence est totalement levée. Elle ne l'est que partiellement si certaines valeurs propres sont multiples.

Remarque 1 : Les valeurs propres et vecteurs propres de $[w]$ diffèrent de celles de $[W]$ et il faut se garder de considérer les $\psi_{ri}^{(0)}$ comme des fonctions propres de \hat{V} .

Remarque 2 : L'énergie moyenne calculée pour un état qui serait défini par $\psi_{ri}^{(0)}$ est égale à $E_r^{(0)} + \varepsilon E_{ri}^{(1)}$. En effet :

$$\langle E \rangle = \langle \psi_{ri}^0 | \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{W} | \psi_{ri}^0 \rangle = E_r^{(0)} + \varepsilon \sum_{j,j'} d_{ij} d_{ij'} \langle \phi_{rj}^{(0)} | \hat{W} | \phi_{rj'}^{(0)} \rangle = E_r^{(0)} + [d^t][w][d]$$

où $[d]$ représente une matrice colonne contenant les composantes d_{ij} . Comme $[w][d] = E_{ri}^{(1)}[d]$

$$\langle E \rangle = E_r^{(0)} + \varepsilon E_{ri}^{(1)}$$

Finalement, on constate que l'on se ramène au cas d'une valeur propre simple en choisissant *comme fonctions d'onde non perturbées* l'ensemble $\{\phi_{ri}^{(0)}\}$ défini à partir des vecteurs propres de $[w]$.

Ceci est vrai en particulier pour la détermination de la correction au premier ordre de la fonction d'onde :

$$\psi_{ri} = \psi_{ri}^{(0)} + \sum_{k \neq ri} \frac{(V)_{kri}}{E_r^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \quad (\text{A.1.13})$$

Calcul au deuxième ordre : $E_r^{(2)}$

Avec $\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{W}$, en utilisant les développements (A.1.5) et en ne conservant que les termes en ε^2 , on obtient :

$$\hat{W} \psi_r^{(1)} + \hat{H}_0 \psi_r^{(2)} = E_r^{(1)} \psi_r^{(2)} + E_r^{(2)} \psi_r^{(0)} + E_r^{(0)} \psi_r^{(2)} \quad (\text{A.1.14})$$

(Si on a affaire à une valeur de l'énergie dégénérée, on substituera à $\psi_r^{(0)}$ les $\psi_{ri}^{(0)}$ définis plus haut).

En multipliant (A.1.14) à gauche par $\psi_r^{(0)*}$ ou $\psi_{ri}^{(0)*}$, et en intégrant sur tout l'espace, on peut calculer $E_r^{(2)}$:

$$E_r^{(2)} = \sum_{k \neq r} \frac{W_{rk} W_{kr}}{E_r^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (\text{A.1.15})$$

Finalement, l'opérateur \hat{V} étant hermitique, l'énergie du système perturbée, corrigée jusqu'au deuxième ordre, s'écrit :

$$E_r = E_r^{(0)} + (V)_{rr} + \sum_{k \neq r} \frac{|(V)_{kr}|^2}{E_r^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (\text{A.1.16})$$

On peut associer à l'énergie corrigée au deuxième ordre, une fonction d'onde corrigée au premier ordre.

Annexe 1.2 : Spectrométrie de vibration (compléments)

Modes normaux

La position de l'atome i dans une molécule polyatomique de N atomes est repérée par 3 coordonnées x_i . $3N$ coordonnées sont donc nécessaires pour définir la géométrie de cette molécule. Si on ne s'intéresse qu'aux vibrations moléculaires, il faut soustraire de ces $3N$ coordonnées tout ce qui a trait aux mouvements d'ensemble, soit 3 coordonnées pour les mouvements de rotation (2 coordonnées s'il s'agit d'une molécule linéaire) et 3

coordonnées pour les mouvements de translation. Les mouvements de vibration relèvent donc de $3N-6$ coordonnées dans le cas général et de $3N-5$ coordonnées dans le cas d'une molécule linéaire. On peut également concevoir que ces mouvements peuvent être décrits au moyen de $3N-6$ ($3N-5$ pour une molécule linéaire) oscillateurs indépendants, chacun d'eux conduisant à un mode de vibration appelé *mode normal*. Pour caractériser les modes normaux, on aura tout d'abord recours aux coordonnées cartésiennes pondérées

$$q_i = \sqrt{m_i} x_i \quad (\text{A2.1})$$

L'énergie potentielle peut alors s'écrire

$$2V = \sum_{i,j} K_{ij} q_i q_j \quad (\text{A2.2})$$

avec $K_{ij} = k_{ij} / \sqrt{m_i m_j}$, k_{ij} étant une généralisation de la constante de force k de l'oscillateur simple.

La matrice \mathbf{K} de dimension $(3N, 3N)$ peut alors être diagonalisée et ses $3N-6$ (ou $3N-5$ dans le cas d'une molécule linéaire) valeurs propres non nulles (notées K_l) conduisent aux fréquences des modes normaux

$$\nu_l = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K_l} \quad (\text{A2.3})$$

Les composantes S_{li} du vecteur propre correspondant permettent d'écrire la *coordonnée normale* associée à la fréquence ν_l

$$Q_l = \sum_i S_{li} q_i \quad (\text{A2.4})$$

Chaque mode normal est équivalent à un oscillateur simple de fréquence ν_l et de variable d'élongation Q_l avec comme fonctions d'onde (correspondant respectivement aux nombres quantiques $v=0$ et $v=1$)

$$\begin{aligned} \psi_{l0} &\propto \exp(-u_l^2 Q_l^2) \\ \psi_{l1} &\propto Q_l \exp(-u_l^2 Q_l^2) \end{aligned} \quad (\text{A2.5})$$

où $u_l = \sqrt{\pi \nu_l / \hbar}$.

Cette approche peut être illustrée par l'exemple de la molécule diatomique (problème 1.3) dont l'énergie potentielle $2V = k(x_2 - x_1)^2$ peut se mettre sous la forme

$$2V = \frac{k}{m_1 m_2} (m_2 q_1^2 + m_1 q_2^2 - \sqrt{m_1 m_2} q_1 q_2 - \sqrt{m_1 m_2} q_2 q_1)$$

ou encore sous la forme (A2.2) avec comme matrice \mathbf{K}

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \frac{k}{m_1} & -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k}{m_2} \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres de cette matrice sont 0 (correspondant au mouvement de translation) et k/μ (avec

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, masse réduite). Le vecteur propre associé à cette dernière valeur propre a pour composantes

$\sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}}$ et $-\sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}}$. Finalement la fréquence du (seul) mode normal est, comme prévu, égale à

$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu}$ et la coordonnée normale correspondante, exprimée en fonction des composantes du vecteur

propre, s'écrit $Q = (\sqrt{m_2}q_1 - \sqrt{m_1}q_2)/\sqrt{m_1 + m_2} = \sqrt{\mu}(x_1 - x_2)$. $(x_1 - x_2)$ est appelée coordonnée interne.

Règles de sélection

Une transition entre deux niveaux d'énergie, associés aux fonctions d'onde ψ et ϕ , n'est possible que si deux conditions sont réalisées :

- la fréquence ν de l'onde électromagnétique susceptible d'induire cette transition doit obéir à la relation de Bohr $\Delta E = h\nu$ où ΔE est la différence d'énergie entre les deux niveaux.
- Le produit scalaire $\langle \psi | \hat{V} | \phi \rangle$ (appelé moment de transition) est différent de zéro, \hat{V} étant l'opérateur qui représente l'énergie d'interaction entre l'oscillateur et l'onde électromagnétique.

Spectroscopie infra-rouge (IR) : il s'agit de l'interaction entre le moment électrique $\vec{\mu}$ de la molécule et le champ électrique \vec{E} de l'onde électromagnétique. $\hat{V} = -\vec{\mu}\vec{E} \cos(2\pi\nu t)$. En ne prenant en compte que le $l^{\text{ème}}$ mode

normal, on peut toujours écrire $\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_l} Q_l + \dots$ où $\vec{\mu}_0$ est le moment électrique permanent

(éventuellement nul) et où $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_l}$ représente la variation du moment électrique sous l'effet des vibrations du mode

normal Q_l . Les fonctions d'onde (fonctions propres de l'hamiltonien) étant orthogonales, seul le second terme de $\vec{\mu}$ peut de conduire à un résultat non nul

$$\langle \psi_0 | \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_l} Q_l | \psi_1 \rangle \propto \int_{-\infty}^{+\infty} [\exp(-u_l^2 Q_l^2)] Q_l [Q_l \exp(-u_l^2 Q_l^2)] dQ_l \quad (\text{A2.6})$$

L'intégrand étant une fonction paire, le moment de transition est bien différent de zéro.

Diffusion Raman : le système est à nouveau soumis à une onde électromagnétique, mais dont la fréquence ν_0 se situe dans l'ultra-violet (fréquence très différente de celles de l'infrarouge). Il apparaît un moment électrique induit

$\vec{\mu} = \underline{\underline{\alpha}} \vec{E}$ ($\underline{\underline{\alpha}}$ étant le tenseur de polarisabilité) de telle sorte, qu'en plus de la diffusion Rayleigh à la fréquence

ν_0 , on observe deux raies aux fréquences $\nu_0 - \nu_l$ (raie anti-Stokes) et $\nu_0 + \nu_l$ (raie Stokes), dues aux vibrations moléculaires. La raie anti-Stokes étant la plus intense, c'est cette dernière à laquelle on s'intéressera, le moment

de transition dépendant cette fois de $\frac{\partial \underline{\underline{\alpha}}}{\partial Q_l}$. $\frac{\partial \underline{\underline{\alpha}}}{\partial Q_l}$ étant différent de $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_l}$, certains modes actifs en IR ne le sont

pas en Raman (généralement du fait de la symétrie moléculaire) et *vice versa*.

Solution des exercices et problèmes du chapitre 1

Exercice 1.1.

1) Fonction de carré sommable ; 2) $c = \sqrt{2/L}$; 3) courbes ci-dessous (figure 1.7). On constate que, contrairement à un système macroscopique, la densité de probabilité n'est pas uniforme et dépend du nombre quantique k . Pour certains points, la densité de probabilité est nulle.

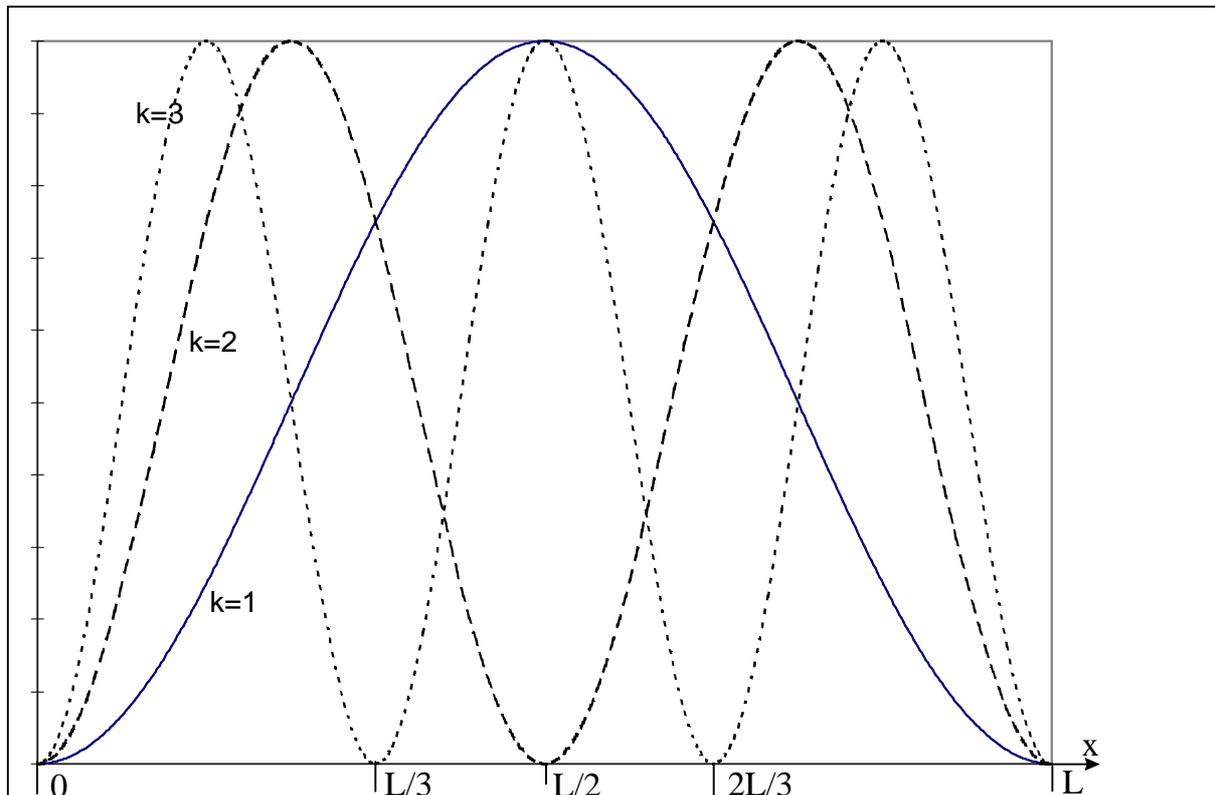


Figure 1.7

Les densités de probabilité peuvent faire penser à la distribution électronique dans les polyènes conjugués (voir problème 1.1.).

Exercice 1.2.

1) $V=0$ pour $0 \leq x < L$, V infini en dehors du segment ; 2) $V=kx^2/2$; 3) $V = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$

Exercice 1.3.

1) $\langle x \rangle = 2/L \int_0^L \sin^2(k\pi x/L) x dx = L/2$, la distribution est symétrique par rapport au centre du segment ; 2)

$\langle p_x \rangle = \frac{\hbar}{i} \left(k\pi/L^2 \right) \int_0^L \sin(2k\pi x/L) dx = 0$; il existe le même nombre de particules se déplaçant dans les deux sens.

Problème 1.1. Particule confinée sur un segment de droite

$$1) -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi ; \psi = C_1 e^{i\alpha x} + C_1' e^{-i\alpha x}$$

$$2) \psi(0)=0 \text{ d'où } C_1 = -C_1' \text{ et } \psi = C \sin \alpha x \text{ (} C=2iC_1 \text{)}$$

3) $\psi(L)=0$ d'où k entier avec $\alpha=k\pi/L$ et $E_k = k^2 \hbar^2 / 8mL^2$. Se reporter à la fonction d'onde de l'exercice 1.1. :

$$\psi_k = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{k\pi x}{L}.$$

4) k et $-k$ conduisent à la même valeur de l'énergie et à des fonctions d'onde qui ne diffèrent que par leur signe. Il s'agit donc du même état. $k=0$ conduit à une fonction d'onde nulle, donc à un état inexistant.

5) Pour une énergie non nulle, k doit être nécessairement très grand pour compenser la constante de Planck figurant dans l'expression de l'énergie (de l'ordre de $1/h$ donc 10^{34}). Les oscillations de $|\psi|^2$ sont d'autant plus rapprochées que k est grand (exercice 1.1.) ce qui conduit à une distribution quasi uniforme. Ecart entre deux niveaux d'énergie consécutifs : $[(k+1)^2 - k^2] \hbar^2 \approx 2\hbar^2$ (quasi continuum).

$$6) \Delta E = \frac{\hbar^2}{8m(N-1)d^2} \text{ d'où } \lambda = \frac{8mc}{h} (N-1)d^2 \text{ et } (\lambda)_{nm} = 33(N-1) \left(d_A \right)^2$$

Pour $N=6$ et $d=1,35 \text{ \AA}$, $\lambda \approx 300 \text{ nm}$; l'ordre de grandeur est respecté malgré le caractère simpliste du modèle. Un calcul analogue pour la molécule de carotène montrerait que l'absorption se situe dans le bleu. Compte tenu de la largeur des bandes d'absorption (telles qu'elles sont observées en spectroscopie uv-visible), les seules longueurs d'onde qui subsistent se situent dans le rouge, d'où la couleur des légumes contenant cette molécule.

7) $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right)$: trois termes indépendants. Les fonctions propres sont donc tous les produits

$$\text{possibles des fonctions propres de chacun de ces trois termes : } \psi_{k_x, k_y, k_z} = \frac{2\sqrt{2}}{L^{3/2}} \sin \frac{k_x \pi x}{L} \sin \frac{k_y \pi y}{L} \sin \frac{k_z \pi z}{L}.$$

Les valeurs propres sont la somme des valeurs propres correspondantes : $E_{k_x, k_y, k_z} = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \hbar^2 / 8mL^2$.

Exercice 1.4.

$$\frac{\hbar}{i} \left\{ x \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y} (\psi x) \right\} = 0 ;$$

$$\frac{\hbar}{i} \left\{ x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} (\psi x) \right\} = i\hbar \psi \text{ d'où } [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \hat{E} \text{ (} \hat{E} \text{ : opérateur identité)}$$

Exercice 1.5.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \text{ est diagonale ; valeurs propres : } 1, -1 ; \text{ vecteurs propres : } \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ valeurs propres : } 1, -1 ; \text{ vecteurs propres } \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \text{ valeurs propres : } 1, -1 ; \text{ vecteurs propres } \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ i/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

Ces trois matrices étant hermitiques, elles possèdent des valeurs propres réelles. On pourra également vérifier que les vecteurs propres sont orthonormés.

Problème 1.2.

1) a) $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - E\psi = 0 ; \psi = Ce^{i\alpha x} + C'e^{-i\alpha x}$

b) $\hat{p}_x e^{i\alpha x} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}(e^{i\alpha x}) = \hbar\alpha e^{i\alpha x}$ et $\hat{p}_x e^{-i\alpha x} = -\hbar\alpha e^{-i\alpha x}$. Le premier terme de ψ est fonction propre de \hat{p}_x avec une valeur propre positive ($\hbar\alpha$) ; il correspond donc à des particules de vitesse positive (se déplaçant vers les x positifs). La densité de particules correspondante est obtenue en calculant $|\psi|^2$ avec $C'=0$, soit $|C|^2$.

Le second terme correspond à des particules se déplaçant vers les x négatifs (densité de particules : $|C'|^2$).

2) a) Equation de Schrödinger pour les zones ① et ③ : $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - E\psi = 0 ;$

pour la zone ② : $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + (V_0 - E)\psi = 0$

$$\psi_1 = C_1 e^{i\alpha x} + C_1' e^{-i\alpha x}$$

$$\psi_2 = C_2 e^{\beta x} + C_2' e^{-\beta x}$$

$$\psi_3 = C_3 e^{i\alpha x} + C_3' e^{-i\alpha x}$$

b) $C_3' = 0$ car il n'existe pas dans la région ③ de particules allant vers les x négatifs. En $x=0$ et $x=L$, continuité de :

- la probabilité de présence d'où $\psi_1(0) = \psi_2(0) ; \psi_2(L) = \psi_3(L)$

- la vitesse des particules (donc de leur quantité de mouvement représentée par $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$) d'où

$$\frac{d\psi_1(0)}{dx} = \frac{d\psi_2(0)}{dx} ; \frac{d\psi_2(L)}{dx} = \frac{d\psi_3(L)}{dx}$$

Il subsiste nécessairement un coefficient, par exemple C , associé au flux de particules incidentes (qui n'a pas été spécifié).

3) a) τ est égal au rapport de la densité de particules ayant franchi la barrière sur la densité de particules incidentes

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{16\alpha^2\beta^2} \left[(\beta^2 - \alpha^2)^2 (e^{-2\beta L} + e^{2\beta L} - 2) + 4\alpha^2\beta^2 (e^{-2\beta L} + e^{2\beta L} + 2) \right]$$

si $L \rightarrow 0$, alors $e^{-2\beta L}, e^{2\beta L} \rightarrow 1$; il ne subsiste que le deuxième terme du crochet, égal à $16\alpha^2\beta^2$.

b) $\tau = \frac{16(V_0 - E)}{V_0^2} \exp\left[-\frac{2L}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}\right]$

c) $\bullet E = \frac{1}{2}mv^2, V_0 = mgh$ et $\tau = 0,00000\dots$ (système macroscopique)

• $\tau = 0,26$ (système microscopique pour lequel l'effet tunnel peut exister).

4) a) V_0 : potentiel entre l'électrode et la surface ; τ est proportionnel à I , intensité du courant dû aux électrons franchissant la barrière par effet tunnel.

b) formule (3b) où L représente la largeur de la barrière donc la distance électrode-surface ; mesure très sensible puisque la loi de variation est une exponentielle.

Problème 1.3.

1) $m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$, équation différentielle du second ordre à coefficients constants, qui conduit à une solution

sinusoïdale avec comme fréquence caractéristique $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$

2) $T = (1/2)m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$, $V = (1/2)kx^2$. Système : oscillateur ; variable : l'élongation x ;

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$; équation de Schrödinger $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi$.

3) $-\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \xi^2\psi = \lambda\psi$; $\hat{H} = -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2$

4) $\hat{C}\hat{D}\psi = \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(\frac{d\psi}{d\xi} + \xi\psi \right) = -\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \xi \frac{d\psi}{d\xi} - \psi - \xi \frac{d\psi}{d\xi} + \xi^2\psi$, d'où

$$\hat{C}\hat{D} = \hat{H} - \hat{E} ; \hat{D}\hat{C} = \hat{H} + \hat{E}$$

5) $\hat{C}\hat{D}\psi_r = (\lambda_r - 1)\psi_r$; $\hat{D}\hat{C}\psi_r = (\lambda_r + 1)\psi_r$, équivalents à $\hat{H}\psi_r = \lambda_r\psi_r$

$\hat{D}\hat{C}(\hat{D}\psi_r) = (\lambda_r - 1)(\hat{D}\psi_r)$ donc $\hat{D}\psi_r$ est fonction propre de l'hamiltonien avec pour valeur propre $\lambda_r - 2$.

6) L'application de l'opérateur de descente \hat{D} conduit à un état inexistant, d'où $\hat{D}\psi_0 = 0$ (fonction d'onde indiquant une probabilité de présence nulle), ce qui se traduit par $\frac{d\psi_0}{d\xi} + \xi\psi_0 = 0$ qui a pour solution

$\psi_0 = Ae^{-\xi^2/2}$ (A : constante d'intégration). En reportant ψ_0 dans $\hat{H}\psi_0 = \lambda_0\psi_0$, on obtient $\lambda_0 = 1$, soit $E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0$

. Cette énergie est non nulle. Dans le cas contraire ($E_0 = 0$) on aurait affaire à une particule immobile ($\xi = 0$) ; position et vitesse seraient donc parfaitement définies en désaccord avec le principe d'incertitude.

7) Chaque fois que l'on applique l'opérateur de montée, l'énergie augmente de 2 (en unité de λ) d'où $E_r = (r + 1/2)h\nu_0$. $\hat{C}\psi_0$ conduit à $\psi_1 \propto \xi e^{-\xi^2/2}$; $\hat{C}\psi_1$ conduit à $\psi_2 \propto (2\xi^2 - 1)e^{-\xi^2/2}$.

8) a) $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i d\psi_j = -[\psi_i \psi_j]_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} d\psi_i$; le terme entre crochets est nul car les fonctions ψ_i et ψ_j tendent vers zéro

à l'infini. Il en résulte que C_{ij} peut s'écrire sous la forme $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_j \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \psi_i d\xi$ qui n'est autre que D_{ji} .

b) \hat{C} et \hat{D} étant des opérateurs de montée et de descente (respectivement), seuls les éléments du type $C_{r+1,r}$ et $D_{r,r+1}$ sont non nuls. Le produit scalaire $\langle \psi_r | \hat{C}\hat{D} \psi_r \rangle = \langle \psi_r | \hat{H} \psi_r \rangle + \langle \psi_r | \hat{E} \psi_r \rangle$ peut aussi s'exprimer comme

$$C_{r+1,r} D_{r,r+1} = 2(r+1). \text{ D'où, d'après (a), } C_{r+1,r} = D_{r,r+1} = \sqrt{2(r+1)}$$

c) Comme $\xi = \frac{1}{2}(\hat{C} + \hat{D})$ et comme $x = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{4}{\mu\nu_0}}$, il vient $x_{r+1,r} = x_{r,r+1} = x_0 \sqrt{r+1}$ avec $x_0 = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{2h}{\mu\nu_0}}$.

$$9) \langle \psi_0 | x \psi_1 \rangle \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi \quad (\neq 0 \text{ puisque l'intégrand est pair}) ; \text{ en revanche, } \langle \psi_0 | x \psi_2 \rangle \propto \int_{-\infty}^{+\infty} (\xi^3 - \xi) e^{-\xi^2} d\xi \quad (=0$$

puisque l'intégrand est impair). La fréquence de la transition $0 \rightarrow 1$ est simplement égale à ν_0 .

10) Avec le système de deux équations ci-dessous

$$\begin{aligned} (m_1 + m_2)X &= m_1 x_1 + m_2 x_2 \\ x &= x_2 - x_1, \end{aligned}$$

il vient $T = \frac{1}{2}(m_1 + m_2) \left(\frac{dX}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$ où $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ (masse réduite).

c étant la vitesse de la lumière, la fréquence de transition peut s'écrire comme suit :

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{c} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2150 \text{ cm}^{-1} \text{ pour le monoxyde de carbone (spectroscopie de vibration).}$$

Problème 1.4.

$$1) \quad a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}} \quad ; \quad f = -\left(\frac{k}{2}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{D_e}} \quad ; \quad g = \frac{7}{48} \frac{k^2}{D_e}$$

2)

$$a) \quad (x^3)_{rr} = \sum_{i,j} x_{ri} x_{ij} x_{jr}$$

- valeurs de i conduisant à un élément x_{ri} non nul :

$$r+1 \qquad r-1$$

- valeurs de j conduisant à un élément x_{ij} non nul :

$$\text{pour } i = r+1 \qquad j = r+2$$

$$j = r$$

$$\text{pour } i = r-1 \qquad j = r$$

$$j = r-2$$

- les valeurs possibles de j sont donc $r+2$, r et $r-2$; aucune d'elles ne permet d'aboutir à un élément x_{jr} différent de zéro.

La correction de l'énergie, au premier ordre, est donc nulle en ce qui concerne le terme en x^3 (puisque'elle fait intervenir $(x^3)_{rr}$; système ne présentant pas de dégénérescence des valeurs de l'énergie).

$$b) (x^3)_{rk} = \sum_{i,j} x_{ri} x_{ij} x_{jk}$$

valeurs de k conduisant à un résultat non nul

$$k = r + 3 \quad (x^3)_{r,r+3} = x_{r,r+1} x_{r+1,r+2} x_{r+2,r+3} = x_0^3 \sqrt{(r+1)(r+2)(r+3)}$$

$$k = r + 1 \quad (x^3)_{r,r+1} = x_{r,r+1} x_{r+1,r+2} x_{r+2,r+1} \\ + x_{r,r+1} x_{r+1,r} x_{r,r+1} \\ + x_{r,r-1} x_{r-1,r} x_{r,r+1} \\ = x_0^3 \left[(r+2)\sqrt{r+1} + (r+1)\sqrt{r+1} + r\sqrt{r+1} \right]$$

$$k = r - 1 \quad (x^3)_{r,r-1} = x_{r,r+1} x_{r+1,r} x_{r,r-1} \\ + x_{r,r-1} x_{r-1,r} x_{r,r-1} \\ + x_{r,r-1} x_{r-1,r-2} x_{r-2,r-1} \\ = x_0^3 \left[(r+1)\sqrt{r} + r\sqrt{r} + (r-1)\sqrt{r} \right]$$

$$k = r - 3 \quad (x^3)_{r,r-3} = x_{r,r-1} x_{r-1,r-2} x_{r-2,r-3} = x_0^3 \sqrt{r(r-1)(r-2)}$$

Par des procédures similaires, on obtient :

$$(x^4)_{rr} = 3x_0^4 (2r^2 + 2r + 1)$$

c) Le calcul de perturbation au deuxième ordre pour le terme en x^3 conduit à $-\frac{x_0^6}{h\nu_0} (30r^2 + 30r + 11)$; en lui

adjoignant la correction au premier ordre provenant du terme en x^4 , on aboutit à une valeur approchée de l'énergie

d'un oscillateur soumis au potentiel $\left(\frac{1}{2} kx^2 + fx^3 + gx^4 \right)$:

$$E_r = \left(r + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 - \left(r + \frac{1}{2} \right)^2 \frac{h^2 \nu_0^2}{4D_e}$$

d) Soit ν' la quantité $h\nu_0^2/4D_e$. On peut écrire

$$\nu_0 - 2\nu' = 2885,9$$

$$2\nu_0 - 6\nu' = 5668$$

d'où $\nu_0 : 2885,9 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu' = 51,9 \text{ cm}^{-1}$. On en déduit $D_e = 480 \text{ kJ mol}^{-1}$, alors que la valeur habituellement retenue est de l'ordre de 430 kJ mol^{-1} . Ce résultat est donc satisfaisant compte tenu du caractère approché du modèle.

Chapitre 2

LE MOMENT CINETIQUE EN MECANIQUE QUANTIQUE

Ce chapitre ne comporte aucune nouveauté quant aux principes. Cependant, l'importance des problèmes liés aux mouvements de rotation fait que l'on a éprouvé le besoin de développer des outils adéquats : ce sont les opérateurs associés au moment cinétique. Outre la forme de ces opérateurs, on étudiera leurs propriétés de commutation et on déterminera leurs valeurs propres et vecteurs propres.

2.1. Expression des opérateurs associés aux composantes du moment cinétique et propriétés de commutation

En mécanique classique, le moment cinétique permet de caractériser le mouvement de rotation d'un mobile par rapport à un point fixe. Si on désigne par \vec{r} le vecteur qui spécifie la position du mobile par rapport au point fixe et par \vec{p} sa quantité de mouvement, le moment cinétique a pour expression :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \quad (2.1)$$

Il s'agit du moment de la quantité de mouvement. Les opérateurs associés aux trois composantes de \vec{L} sont obtenus en substituant à chaque grandeur apparaissant dans le produit vectoriel son opérateur associé (i.e. : $x \rightarrow x$;

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Exercice 2.1. : Calculer le commutateur $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$.

On s'aperçoit donc que ces opérateurs ne commutent pas ; après avoir calculé $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$, on déduit les deux autres commutateurs par permutation circulaire :

$$\begin{cases} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \end{cases} \quad (2.3)$$

L'opérateur associé au carré du moment cinétique joue un rôle primordial :

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2.$$

On peut démontrer à l'aide des considérations suivantes qu'il commute avec \hat{L}_x, \hat{L}_y ou \hat{L}_z . En multipliant à gauche la deuxième des relations (2.3) par \hat{L}_y et en l'additionnant à la même relation multipliée à droite par \hat{L}_y , on obtient :

$$\hat{L}_y^2 \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y^2 = i\hbar (\hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x)$$

En procédant de manière similaire avec la troisième relation, multipliée cette fois par \hat{L}_x , il vient

$$\hat{L}_x^2 \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_x^2 = -i\hbar(\hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x)$$

A l'aide de ces deux dernières relations, combinées avec $\hat{L}_z^2 \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_z^2 = 0$ (\hat{L}_z commute avec lui-même, donc avec son carré), on obtient

$$\boxed{[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0.} \quad (2.4)$$

2.2. Expression des opérateurs \hat{L}_z, \hat{L}^2 et Δ en coordonnées sphériques

\hat{L}_z, \hat{L}_x et \hat{L}_y

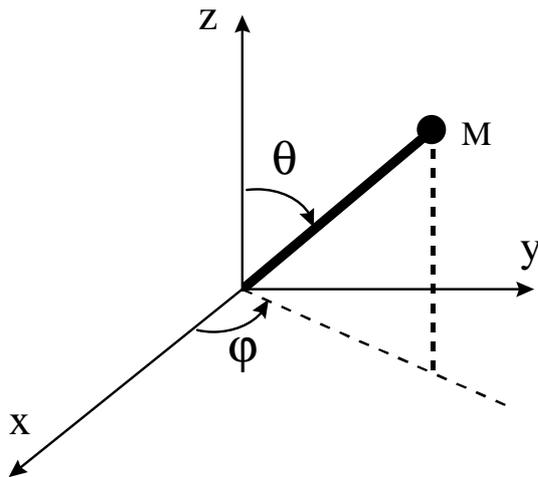


Figure 2.1

Exercice 2.2. : Exprimer l'opérateur dérivée partielle $\frac{\partial}{\partial \varphi}$ en fonction des coordonnées cartésiennes x, y, z et de leurs opérateurs dérivées partielles (l'angle φ est défini figure 2.1).

A l'aide des résultats de l'exercice précédent et compte tenu de la définition habituelle des angles polaires (figure 2.1), on peut mettre \hat{L}_z sous la forme :

$$\boxed{\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}} \quad (2.5)$$

En définissant les angles θ_1 et φ_1 comme ci-dessous, on peut écrire \hat{L}_x en fonction de l'angle φ_1 :

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \quad (2.6)$$

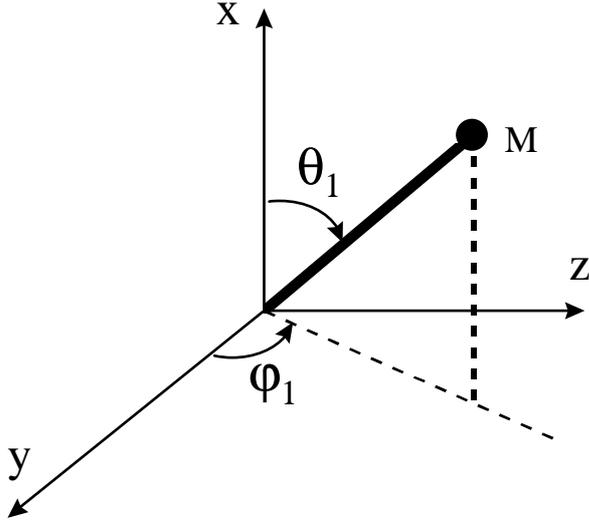


Figure 2.2

(2.6) doit être exprimé en fonction de θ et de φ grâce aux relations suivantes et aux angles définis par la figure 2.2 :

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \varphi = r \cos \theta_1 \\y &= r \sin \theta \sin \varphi = r \sin \theta_1 \cos \varphi_1 \\z &= r \cos \theta = r \sin \theta_1 \sin \varphi_1\end{aligned}$$

d'où $\tan \varphi = \tan \theta_1 \cos \varphi_1$ et $\cos \theta_1 = \sin \theta \sin \varphi_1$

qui permettent de calculer $\frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1}$ et $\frac{\partial \theta}{\partial \varphi_1}$. Avec $\frac{\partial}{\partial \varphi_1} = \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\partial \theta}{\partial \varphi_1} \frac{\partial}{\partial \theta}$, on obtient en reportant dans (2.6) :

$$\hat{L}_x = -\frac{\hbar}{i} \left(\frac{\cos \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (2.7)$$

L'expression de \hat{L}_y se déduit de (2.7) en transformant φ en $\left(\varphi - \frac{\pi}{2} \right)$:

$$\hat{L}_y = -\frac{\hbar}{i} \left(\frac{\sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (2.8)$$

$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ et le Laplacien Δ

Le calcul de \hat{L}_x , \hat{L}_y et \hat{L}_z à partir de (2.6), (2.7) et (2.8) conduit à :

$$\boxed{\begin{aligned}\hat{L}^2 &= -\hbar^2 \Lambda \\ \text{avec } \Lambda &= \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)\end{aligned}} \quad (2.9)$$

Λ est parfois appelé Laplacien angulaire.

\hat{L}^2 peut être calculé en coordonnées cartésiennes à partir des expressions de \hat{L}_x , \hat{L}_y et \hat{L}_z établies en (2.2):

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ (x^2 + y^2 + z^2) \Delta - \left[x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + y^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2x \frac{\partial}{\partial x} + 2y \frac{\partial}{\partial y} + 2z \frac{\partial}{\partial z} + 2xy \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + 2xz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} + 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right] \right\} \quad (2.10)$$

où Δ représente l'opérateur Laplacien égal à $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

En remarquant que $\frac{\partial x}{\partial r} = \sin \theta \cos \varphi = \frac{x}{r}$, on peut écrire :

$$r \frac{\partial}{\partial r} = x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z}.$$

(2.10) peut alors être mis sous la forme :

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[r^2 \Delta - \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 - \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] \quad (2.11)$$

La comparaison des relations (2.9) et (2.11) permet d'obtenir l'expression du Laplacien en coordonnées sphériques :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda \quad (2.12)$$

2.3. Propriétés générales des opérateurs associés au moment cinétique

Les propriétés qui vont être démontrées *ne proviennent pas de la forme analytique des opérateurs* \hat{L}_x , \hat{L}_y et \hat{L}_z

mais s'appliquent à tout moment cinétique obéissant aux règles de commutation suivantes :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad (2.13)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}^2] = 0 \quad (2.14)$$

ainsi que les autres relations qui s'en déduisent par permutation circulaire.

Ces règles de commutation définissent en fait un moment cinétique dans son acception la plus générale et, globalement, aussi bien le moment cinétique « orbital », qui décrit un mouvement de rotation d'ensemble (paragraphe 2.2), que le moment cinétique de spin, qui est parfois considéré comme décrivant le mouvement de rotation d'une particule sur elle-même.

Opérateurs de montée et de descente

Soient les opérateurs \hat{L}_+ (appelé ultérieurement opérateur de montée) et \hat{L}_- (appelé ultérieurement opérateur de descente) définis par

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \quad (2.15)$$

Ils obéissent aux règles de commutation ci-après

$$[\hat{L}_\pm, \hat{L}_z] = \mp \hbar \hat{L}_\pm \quad (2.16)$$

Exercice 2.3. Détailler le calcul du commutateur $[\hat{L}_+, \hat{L}_z]$.

On désignera par ψ_m une fonction propre commune à \hat{L}^2 et \hat{L}_z associée aux valeurs propres $\lambda\hbar^2$ et $m\hbar$ sans faire aucune hypothèse sur m et λ . On supposera cependant qu'il existe une seule fonction propre normée correspondant au couple (λ, m) . Par application de (2.16) à ψ_m , il vient :

$$\hat{L}_z(\hat{L}_-\psi_m) = \hat{L}_-(\hat{L}_z\psi_m) - \hbar(\hat{L}_-\psi_m) = (m-1)\hbar(\hat{L}_-\psi_m) \quad (2.17)$$

Il en résulte que $\hat{L}_-\psi_m$ est fonction propre de \hat{L}_z avec pour valeur propre $(m-1)\hbar$. C'est la raison pour laquelle \hat{L}_- est appelé *opérateur de descente*. On montre de même que $\hat{L}_+\psi_m$ est fonction propre de \hat{L}_z avec pour valeur propre $(m+1)\hbar$. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} \hat{L}_-\psi_m &= \hbar a_{-,m} \psi_{m-1} \\ \hat{L}_+\psi_m &= \hbar a_{+,m} \psi_{m+1} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Comme \hat{L}_+ et \hat{L}_- commutent avec \hat{L}^2 , les fonctions ψ_{m-1} et ψ_{m+1} de (2.18) correspondent à la même valeur propre $\lambda\hbar^2$ de \hat{L}^2 . De plus $\hat{L}_- \hat{L}_+$ et $\hat{L}_+ \hat{L}_-$ peuvent être exprimées en fonction de \hat{L}^2 , \hat{L}_z^2 et \hat{L}_z :

$$\begin{aligned} \hat{L}_- \hat{L}_+ &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z \\ \hat{L}_+ \hat{L}_- &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z \end{aligned} \quad (2.19)$$

On fait alors l'hypothèse qu'il existe une valeur maximum (m') et une valeur minimum (m'') de m , ce qui est légitime, puisque la projection du moment cinétique sur l'axe z ne peut excéder la longueur du vecteur, déterminée par λ . On peut en outre noter que m'' doit être égal à $-m'$ puisque l'orientation de l'axe z est arbitraire. Il en résulte que :

$$\hat{L}_+\psi_{m'} = 0 \quad \text{et} \quad \hat{L}_-\psi_{m''} = 0 \quad (2.20)$$

On fait également l'hypothèse que $\psi_{m'}$ et $\psi_{m''}$ sont les seules fonctions qui satisfont à (2.20).

En combinant (2.19) et (2.20) (i.e. $\hat{L}_- \hat{L}_+\psi_{m'} = 0$), on obtient :

$$\lambda = m'(m'+1) \quad (2.21)$$

On peut parcourir la plage (m'', m') à l'aide de l'opérateur de montée par pas de 1. On procédera nécessairement à k applications de cet opérateur et on s'aperçoit que $(m'-m'')$ doit être un entier positif ou nul. Alors :

$$m' - m'' = \ell \quad \text{et} \quad \lambda = \ell(\ell+1) \quad (2.22)$$

ℓ (égal à $k/2$) étant un entier ou un demi-entier, positif ou nul.

Problème 2.1.

1) Montrer que, de façon générale, $\langle \psi | \hat{L}_+ \psi' \rangle = \langle \hat{L}_- \psi | \psi' \rangle$.

2) En calculant le produit scalaire $\langle \psi_{m-1} | \hat{L}_- \psi_m \rangle$, montrer qu'il existe une relation entre $a_{+,m-1}$ et $a_{-,m}$ (voir (2.18) pour la définition des coefficients a_+ et a_-).

3) En appliquant $\hat{L}_- \hat{L}_+$ (formule 2.19) à ψ_m et en tenant compte du fait que ψ_m est fonction propre à la fois de \hat{L}_z et \hat{L}^2 , et en supposant que les coefficients a_+ et a_- sont réels, calculer $a_{+,m}$.

4) En déduire une formulation générale de l'action des opérateurs \hat{L}_+ et \hat{L}_- sur la fonction $\psi_{\ell,m}$.

En tenant compte des résultats du problème précédent, l'action des opérateurs \hat{L}_z , \hat{L}^2 et \hat{L}_\pm sur les fonctions propres $\psi_{\ell,m}$ (communes à \hat{L}_z et \hat{L}^2) s'établit comme suit :

$$\hat{L}_z |\psi_{\ell,m}\rangle = m\hbar |\psi_{\ell,m}\rangle \quad (2.23)$$

$$\hat{L}^2 |\psi_{\ell,m}\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2 |\psi_{\ell,m}\rangle \quad (2.24)$$

$-\ell \leq m \leq +\ell$ par pas d'une unité

ℓ : entier ou demi-entier ≥ 0

$$\hat{L}_\pm |\psi_{\ell,m}\rangle = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m \pm 1)} |\psi_{\ell,m \pm 1}\rangle \quad (2.25)$$

2.4. Le moment cinétique orbital. Harmoniques sphériques

On considère le moment cinétique défini au paragraphe (2.2), pour lequel on dispose de la forme analytique des opérateurs (en fonction des angles θ et φ). L'objectif de ce paragraphe est de déterminer la forme analytique des fonctions propres $|\psi_{\ell,m}\rangle$ qui seront notées $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ et qui ne sont autres que les harmoniques sphériques.

La partie en φ des harmoniques sphériques

D'après (2.5) et (2.23), on peut écrire :

$$\hat{L}_z Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_\ell^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_\ell^m(\theta, \varphi)$$

L'équation différentielle en φ , que représente la dernière égalité, a pour solution :

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} P_\ell^m(\theta) \quad (2.26)$$

$P_\ell^m(\theta)$ est ici la constante d'intégration et sera appelée ultérieurement polynôme associé de Legendre. (Le facteur

$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ a été introduit pour des raisons de commodité de façon à rejeter la condition de normation dans P_ℓ^m).

Dans tous les cas, $Y_\ell^m(\theta, \varphi + 2\pi)$ doit être identique à $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$, donc $e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)}$, ce qui entraîne : $e^{im(2\pi)} = 1$.

Il en résulte que m est un entier ; par voie de conséquence, ℓ est également un entier. Cette propriété s'applique au moment cinétique orbital. Les valeurs de m et ℓ peuvent être des demi-entiers si on se réfère au moment cinétique de spin.

La partie en θ des harmoniques sphériques : polynômes de Legendre

La combinaison de (2.7) et (2.8) conduit à :

$$\hat{L}_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cotan \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (2.27)$$

et permet de calculer P_{ℓ}^{ℓ} en appliquant la relation $\hat{L}_{+} Y_{\ell}^{\ell}(\theta, \varphi) = 0$.

Cette dernière relation se traduit par l'équation :

$$\hbar e^{i(\ell+1)\varphi} \left[\frac{dP_{\ell}^{\ell}}{d\theta} - \ell \cotan \theta P_{\ell}^{\ell} \right] = 0$$

Il existe une équation différentielle relative à $P_{\ell}^{\ell}(\theta)$ qui a pour solution : $C_{\ell}^{\ell} \sin^{\ell} \theta$ où C_{ℓ}^{ℓ} est une constante d'intégration. Par conséquent :

$$Y_{\ell}^{\ell}(\theta, \varphi) = C_{\ell}^{\ell} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\ell\varphi} \sin^{\ell} \theta \quad (2.28)$$

La constante d'intégration peut être fixée en imposant que chaque harmonique sphérique soit normée sur « la sphère unité » (ou plus simplement normée par rapport à ses variables),

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |Y_{\ell}^{\ell}|^2 \sin \theta d\varphi d\theta = 1$$

ou
$$\int_0^{\pi} (P_{\ell}^{\ell}(\theta))^2 \sin \theta d\theta = 1$$

Le signe de C_{ℓ}^{ℓ} sera par convention celui de $(-1)^{\ell}$.

Les autres fonctions de type Y_{ℓ}^m , avec $m < \ell$, se déduisent de la formule (2.25) par application successive de l'opérateur de descente \hat{L}_{-} et normation sur la sphère unité.

Trois propriétés importantes des harmoniques sphériques

1) Etant fonctions propres, à la fois de \hat{L}_z et de \hat{L}^2 , les harmoniques sphériques sont nécessairement orthonormées (tout couple ℓ, m définit un état non dégénéré) et constituent un système orthonormé complet par rapport à toute fonction dépendant des deux variables angulaires θ et φ .

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{\ell}^{m*}(\theta, \varphi) Y_{\ell}^{m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\varphi d\theta = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (2.29)$$

2) Si on considère le conjugué complexe de la relation (2.23) et en tenant compte de l'expression de \hat{L}_z en coordonnées sphériques, on obtient :

$$\begin{aligned} (\hat{L}_z Y_{\ell}^m)^* &= m\hbar (Y_{\ell}^m)^* \\ -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial (Y_{\ell}^m)^*}{\partial \varphi} &= m\hbar (Y_{\ell}^m)^* \end{aligned}$$

ou encore
$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial (Y_{\ell}^m)^*}{\partial \varphi} = -m\hbar (Y_{\ell}^m)^*$$

qui peut s'écrire

$$\hat{L}_z (Y_{\ell}^m)^* = -m\hbar (Y_{\ell}^m)^*$$

et peut être comparée à :

$$\hat{L}_z Y_\ell^{-m} = -m\hbar Y_\ell^{-m}$$

Il s'ensuit que :

$$(Y_\ell^m)^* = \varepsilon (Y_\ell^{-m}) \quad (2.30)$$

où $\varepsilon = +1$ ou -1 reste à déterminer. Pour des raisons de compatibilité avec le mode d'action des opérateurs de montée et de descente, on peut s'apercevoir que ε doit être égal à $(-1)^m$, ce qui permet d'écrire finalement

$$\boxed{\begin{aligned} Y_\ell^m(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} P_\ell^m(\theta) \\ Y_\ell^{-m}(\theta, \varphi) &= (-1)^m \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\varphi} P_\ell^m(\theta) \end{aligned}} \quad (2.31)$$

3) Le produit $\cos \theta Y_\ell^m$ étant une fonction angulaire peut toujours être décomposé sur la base des harmoniques sphériques :

$$\cos \theta Y_\ell^m = \sum_{\ell_1, m_1} a_{\ell_1, m_1} Y_{\ell_1}^{m_1} = \sum_{\ell_1, m_1} a_{\ell_1, m_1} \frac{e^{im_1\varphi}}{\sqrt{2\pi}} P_{\ell_1}^{m_1}(\theta) \quad (2.32)$$

Chaque coefficient de ce développement peut se calculer à l'aide des propriétés d'orthonormalisation des harmoniques sphériques :

$$\begin{aligned} a_{\ell_1, m_1} &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell_1}^{m_1*}(\cos \theta Y_\ell^m) \sin \theta d\theta d\varphi = \\ &= \int_0^{2\pi} \frac{e^{i(m-m_1)\varphi}}{2\pi} d\varphi \times \int_0^\pi P_{\ell_1}^{m_1*}(\theta) P_\ell^m(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (2.33)$$

L'intégrale en φ n'est différente de zéro que si $m=m_1$; il en résulte que le développement (2.32) se limite aux valeurs de m_1 égales à m et se simplifie en

$$\cos \theta Y_\ell^m = \sum_{\ell_1} a_{\ell_1} Y_{\ell_1}^m \quad (2.34)$$

On a coutume de dire que $P_\ell^m(\theta)$ est un « polynôme de degré ℓ », i.e. composé de termes en $\cos^{\ell-r} \theta \sin^r \theta$ (avec $0 \leq r \leq \ell$), donc pouvant se mettre sous la forme

$$P_\ell^m(\theta) = \sum_{r=-\ell}^{\ell} b_r e^{ir\theta}$$

On peut se convaincre de cette propriété en considérant Y_ℓ^ℓ (qui est effectivement en $\sin^\ell \theta$; voir (2.28)) et en lui appliquant par pas successifs l'opérateur de descente $\hat{L}_- = \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cotan \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \frac{\partial}{\partial \theta}$. $\frac{\partial}{\partial \theta}$ ne modifie pas le « degré du polynôme » puisqu'il transforme un sinus en cosinus ou vice versa. De même, $\cotan \theta = \frac{\cos \theta}{\sin \theta}$ est de « degré zéro » :

$$\cos^{\ell-r} \theta \sin^r \theta \frac{\cos \theta}{\sin \theta} = \cos^{\ell+1-r} \theta \sin^{r-1} \theta$$

En revanche, $\cos \theta$ pouvant s'écrire $(e^{i\theta} + e^{-i\theta})/2$, $\cos \theta P_\ell^m$ est une combinaison linéaire de deux polynômes de degré $\ell+1$ et de degré $\ell-1$, avec pour conséquence une nouvelle réduction du développement (2.34) :

$$\boxed{\cos \theta Y_\ell^m = a_{\ell+1} Y_{\ell+1}^m + a_{\ell-1} Y_{\ell-1}^m} \quad (2.35)$$

Table des premières harmoniques sphériques

Problème 2.2.

- 1) A l'aide des procédures décrites précédemment, établir l'expression de Y_0^0, Y_1^1 et Y_2^2 .
- 2) En utilisant d'une part la forme analytique de \hat{L}_- ($\hat{L}_- = \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$) et d'autre part la formule représentant l'action de \hat{L}_- sur une harmonique sphérique ($\hat{L}_- Y_\ell^m = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} Y_\ell^{m-1}$), en déduire l'expression de Y_1^0, Y_2^1 et Y_2^0 .
- 3) Compléter la liste des harmoniques sphériques pour $\ell=1$ et $\ell=2$ en utilisant la relation qui existe entre Y_ℓ^m et Y_ℓ^{-m} .
- 4) Soient deux fonctions d'onde orthonormées ψ et ψ' . Montrer que $(\psi + \psi')/\sqrt{2}$ et $(\psi - \psi')/\sqrt{2}$ sont deux nouvelles fonctions orthonormées.
 - a) Utiliser cette propriété pour construire à partir de Y_1^1 et Y_1^{-1} deux nouvelles fonctions orthonormées et réelles que l'on pourra noter $\{x\}$ et $\{y\}$ par référence à Y_1^0 que l'on pourrait noter $\{z\}$. Pourquoi cette dénomination ? Les fonctions $\{x\}$ et $\{y\}$ sont-elles encore fonctions propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z ?
 - b) Procéder de la même manière avec Y_2^2, Y_2^{-2} d'une part et Y_2^1, Y_2^{-1} d'autre part. Montrer que l'on construit ainsi 3 fonctions d'une même famille, que l'on peut noter $\{xy\}, \{xz\}$ et $\{yz\}$. S'assurer que la quatrième fonction peut être notée $\{x^2-y^2\}$.
- 5) A l'aide de la relation (2.35) et des propriétés d'orthonormalisation des harmoniques sphériques, calculer les deux coefficients a_2 et a_0 intervenant dans le développement de $\cos \theta Y_1^0$.

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (2.36)$$

$$\begin{cases} Y_1^{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi} \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \\ Y_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \end{cases} \quad (2.37)$$

$$\begin{cases} Y_2^{\pm 2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta \\ Y_2^{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi} \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta \\ Y_2^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) \end{cases} \quad (2.38)$$

Le rotateur

Problème 2.3.

- 1) On considère une particule de masse m , à une distance r d'un point fixe O et tournant à la vitesse angulaire ω . Exprimer le module du moment cinétique en fonction de ω , puis l'énergie cinétique en fonction du carré du moment cinétique et du moment d'inertie $I (I=mr^2)$. En déduire la forme de l'opérateur hamiltonien.
- 2) Quelles sont les valeurs de l'énergie et les fonctions propres qui leur sont associées. Indiquer le degré de dégénérescence de chaque niveau d'énergie.
- 3) Sachant qu'une transition peut avoir lieu entre deux niveaux auxquels sont associées les fonctions d'onde Ψ et Ψ' à condition que le produit scalaire $\langle \Psi | \cos \theta \Psi' \rangle$ soit différent de zéro (les fonctions Ψ et Ψ' dépendent des angles polaires θ et φ des coordonnées sphériques), déterminer si une telle transition est possible entre le niveau fondamental et le premier état excité. Le cas échéant, expliciter la fréquence de cette transition en se fondant sur la relation de Bohr ($\Delta E = h\nu$).
- 4) On considère alors la rotation d'une molécule diatomique de longueur r . En désignant par m_1 et m_2 les masses des atomes, montrer que l'on se ramène au problème des questions précédentes à condition de substituer la masse réduite $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ à la masse m . Calculer la fréquence de la transition de rotation de la question (3) dans le cas de la molécule de monoxyde de carbone ($r_{CO} = 1,128 \text{ \AA}$). A quelle région du spectre électromagnétique correspond-elle ? Quel peut être l'intérêt de cette spectroscopie de rotation ?

2.5. Le moment cinétique de spin

Problème 2.4.

Le moment de spin est le moment cinétique propre d'une particule (qui peut être considérée comme décrivant le mouvement de rotation de cette particule sur elle-même). On ne connaît pas la forme analytique des opérateurs associés à ses composantes, $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$, ni, par voie de conséquence, la forme analytique des fonctions d'onde. En revanche, on connaît les valeurs propres de chacun des opérateurs ci-dessus et on particularise généralement

l'opérateur \hat{S}_z . On s'intéresse en premier lieu au spin de l'électron, ce dernier est dit de spin $1/2$ parce que les deux valeurs propres de l'opérateur \hat{S}_z sont $\hbar/2$ et $-\hbar/2$. On notera $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ les vecteurs propres correspondants.

1) Ces deux valeurs propres sont-elles en accord avec les propriétés générales du moment cinétique en mécanique quantique ? En déduire que $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ sont également fonctions propres de l'opérateur $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$ et indiquer la valeur propre correspondante.

2) La matrice associée à un opérateur \hat{A} , construite sur une base orthonormée $\{\phi_i\}$, a pour élément A_{ij} le produit scalaire $\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle$. Construire sur la base (α, β) la matrice associée à l'opérateur \hat{S}_z (l'une des trois matrices de Pauli).

3) Déterminer l'action des opérateurs $\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$ sur les vecteurs $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$. En déduire les deux autres matrices de Pauli, associées respectivement à \hat{S}_x et \hat{S}_y .

4) A tout moment de spin \vec{S} est associé un moment magnétique $\vec{\mu}$ qui lui est colinéaire et proportionnel : $\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$ (γ est appelé rapport gyromagnétique et dans le cas du spin électronique est égal à $-e/2m$; e : charge électrique de l'électron, en module ; m : masse de l'électron). Sachant que, classiquement, l'énergie d'interaction entre un moment magnétique $\vec{\mu}$ et un champ magnétique \vec{B} est de la forme $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, établir l'expression de l'hamiltonien \hat{H} régissant le comportement d'un spin électronique soumis à un champ magnétique statique B_0 dirigé selon z . En déduire les valeurs propres et les fonctions propres de \hat{H} . Sachant que de façon générale une transition peut avoir lieu entre deux niveaux associés aux fonctions ψ et ϕ s'il existe un opérateur \hat{V} tel que $\langle \psi | \hat{V} | \phi \rangle$ soit différent de zéro, déterminer le (ou les) opérateur(s) responsables d'une transition entre les niveaux d'énergie précédemment établis (résonance magnétique).

5) On étend les considérations de la question précédente au cas d'un spin 1 (que possèdent certains noyaux atomiques comme ^2H ou ^{14}N). Les vecteurs propres de l'opérateur \hat{S}_z seront notés $|1\rangle$, $|0\rangle$ et $|-1\rangle$ et correspondent respectivement aux valeurs propres \hbar , 0 et $-\hbar$.

a) Calculer les valeurs de l'énergie lorsqu'un tel spin est placé dans une induction magnétique B_0 , dirigée selon z .

b) A l'aide des opérateurs de montée et de descente, montrer que $\langle 1 | \hat{S}_x | 0 \rangle$ et $\langle 0 | \hat{S}_x | -1 \rangle$ sont non nulles et en déduire l'existence de deux transitions dont on calculera la fréquence.

6) On revient au spin $1/2$ et plus particulièrement au spin des deux protons de la molécule d'eau. On supposera que la transition qui a été considérée en (4) donne naissance à une raie fine constituant le spectre de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des deux protons de l'eau. Soit un cube rempli d'eau placé dans un champ magnétique B_0 .

a) Quel est le spectre RMN pour un champ magnétique B_0 parfaitement homogène ?

b) Quel est le spectre RMN pour un champ magnétique B_0 variant linéairement dans la direction d'une des arêtes du cube ($B_0(X)=B_{00}+gX$; la quantité g est dénommée gradient de champ). Montrer que le spectre est une réplique de la forme de l'objet.

c) L'expérience précédente correspond au principe de l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). Quel est le spectre obtenu pour un tube rempli d'eau et comportant en son centre un cylindre d'un matériau dépourvu de spins nucléaires (simulation d'un membre) et un champ $B_0(X)=B_{00}+gX$ (On supposera que la direction X est perpendiculaire à l'axe du cylindre) ? Comment pourrait-on obtenir une image à trois dimensions ?

Solution des exercices et problèmes du chapitre 2

Exercice 2.1.

De façon à éviter toute erreur, il est recommandé d'appliquer le commutateur à une fonction quelconque ψ .

$$\begin{aligned}
 & -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) + \hbar^2 \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial \psi}{\partial z} - z \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) = \\
 & \hbar^2 \left\{ -y \frac{\partial \psi}{\partial x} - yz \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial z} + xy \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + z^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - xz \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial z} + yz \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right. \\
 & \left. + x \frac{\partial \psi}{\partial y} + xz \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial z} \right\} = i\hbar \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi
 \end{aligned}$$

d'où $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$

Exercice 2.2.

Avec $x = r \sin \theta \cos \varphi$ et $y = r \sin \theta \sin \varphi$, et $\frac{\partial}{\partial \varphi} = \left(\frac{\partial x}{\partial \varphi} \right) \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi} \right) \frac{\partial}{\partial y}$, il vient :

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = (-r \sin \theta \sin \varphi) \frac{\partial}{\partial x} + (r \sin \theta \cos \varphi) \frac{\partial}{\partial y} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}$$

Exercice 2.3.

Le commutateur possédant la propriété de linéarité, on peut écrire

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_z] = [\hat{L}_x, \hat{L}_z] + i[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = -i\hbar \hat{L}_y - \hbar \hat{L}_x = -\hbar \hat{L}_-$$

Problème 2.1.

1) Comme \hat{L}_x et \hat{L}_y sont hermitiques, on peut écrire $\langle \psi | (\hat{L}_x + i\hat{L}_y) \psi' \rangle = \langle \hat{L}_x \psi | \psi' \rangle + i \langle \hat{L}_y \psi | \psi' \rangle$ et en regroupant $\langle (\hat{L}_x - i\hat{L}_y) \psi | \psi' \rangle = \langle \hat{L}_- \psi | \psi' \rangle$.

2) $\langle \psi_{m-1} | \hat{L}_- \psi_m \rangle = \hbar a_{-,m}$ que l'on peut également écrire :

$$\langle \hat{L}_+ \psi_{m-1} | \psi_m \rangle = \langle \psi_m | \hat{L}_+ \psi_{m-1} \rangle^* = \hbar a_{+,m-1}^* \text{ d'où } a_{-,m} = a_{+,m-1}^* .$$

3) $\hat{L}_- \hat{L}_+ \psi_m = \hbar^2 a_{+,m} a_{-,m+1} = \hbar^2 |a_{+,m}|^2$, qui peut également s'écrire (formule 2.19)

$(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z) \psi_m = \hbar^2 [\ell(\ell+1) - m^2 - m]$ d'où : $a_{+,m} = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)}$ (en faisant le choix de quantités réelles pour les coefficients a_+ et a_-)

4) $\hat{L}_\pm \psi_{\ell,m} = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m \pm 1)} \psi_{\ell, m \pm 1}$

Problème 2.2.

$$1) Y_0^0 = C_0^0 (1/\sqrt{2\pi}) \text{ avec } (C_0^0)^2 \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 1 \text{ d'où } Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}}$$

De façon générale C_l^l est tel que $(C_l^l)^2 \int_0^\pi (\sin \theta)^{2l+1} d\theta$ soit égal à 1. On notera A_l l'intégrale

$\int_0^\pi (\sin \theta)^{2l} \sin \theta d\theta$. Par intégration par parties ($u = (\sin \theta)^{2l}$ et $dv = \sin \theta d\theta$), on montre sans difficulté

que $A_l = \frac{2l}{2l+1} A_{l-1}$. Comme $A_0 = 2$, on en déduit que $A_1 = 4/3$, $A_2 = 16/15$, ...

$$Y_1^1 = C_1^1 (1/\sqrt{2\pi}) e^{i\varphi} \sin \theta \text{ avec } C_1^1 = \sqrt{3}/2 \text{ et comme le signe de } C_1^1 \text{ est celui de } (-1)^l, \text{ il vient}$$

$$Y_1^1 = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$$

$$Y_2^2 = C_2^2 (1/\sqrt{2\pi}) e^{2i\varphi} \sin^2 \theta \text{ avec } C_2^2 = \sqrt{15}/4, \text{ d'où } Y_2^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\varphi} \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$$

$$2) \hat{L}_- Y_1^1 = \hbar \sqrt{2} Y_1^0 \text{ et } \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial Y_1^1}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial Y_1^1}{\partial \varphi} \right) = \hbar (1/\sqrt{2\pi}) \sqrt{3} \cos \theta$$

$$\text{d'où } Y_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$$

$$\hat{L}_- Y_2^2 = 2\hbar Y_2^1 \text{ et } \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial Y_2^2}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial Y_2^2}{\partial \varphi} \right) = -\hbar \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} \sqrt{15} \sin \theta \cos \theta$$

$$\text{d'où } Y_2^1 = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$$

$$\hat{L}_- Y_2^2 = \hbar \sqrt{6} Y_2^0 \text{ et } \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial Y_2^2}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial Y_2^2}{\partial \varphi} \right) = \hbar \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} \frac{\sqrt{15}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\text{d'où } Y_2^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$3) Y_\ell^{-m} = (-1)^m (Y_\ell^m)^* ; \text{ d'où } Y_1^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi} \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta, Y_2^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi} \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$$

$$\text{et } Y_2^{-2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\varphi} \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$$

$$4) \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi + \psi') \middle| \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi + \psi') \right\rangle = 1 \text{ sachant que } \langle \psi | \psi' \rangle = \langle \psi' | \psi \rangle = 0 \text{ (même raisonnement pour } \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi - \psi') \text{)}. A$$

l'aide de considérations similaires, on montre que ces deux nouvelles fonctions sont orthogonales :

$$\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi + \psi') \middle| \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi - \psi') \right\rangle = 0$$

$$a) \quad \frac{Y_1^{-1} - Y_1^1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \cos \varphi = \{x\}$$

$$i \frac{Y_1^1 + Y_1^1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \sin \varphi = \{y\}$$

alors que $Y_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta = \{z\}$

On a utilisé, quand il le fallait, un facteur de module 1 de manière à rendre réelles les nouvelles fonctions (et à s'affranchir d'un signe -). Ces trois fonctions ont les mêmes coefficients et présentent la même fonction angulaire que x, y, z exprimés en coordonnées sphériques, d'où leur nomenclature. On a combiné des fonctions propres de \hat{L}^2 correspondant à la même valeur propre ; elles restent donc fonctions propres de \hat{L}^2 . En revanche, il s'agit de fonctions propres de \hat{L}_z correspondant à des valeurs propres différentes. {x} et {y} ne sont donc plus fonctions propres de \hat{L}_z .

b) En procédant de façon similaire

$$\frac{Y_2^{-1} - Y_2^1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \theta \cos \varphi \cos \theta = \{xz\}$$

$$i \frac{Y_2^1 + Y_2^{-1}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \theta \sin \varphi \cos \theta = \{yz\}$$

$$\frac{Y_2^2 - Y_2^{-2}}{i\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \theta \sin \varphi \sin \theta \cos \varphi = \{xy\}$$

$$\frac{Y_2^2 + Y_2^{-2}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2}} (\sin^2 \theta \cos^2 \varphi - \sin^2 \theta \sin^2 \varphi) = \{x^2 - y^2\}$$

5) $\cos \theta Y_1^0 = a_2 Y_2^0 + a_0 Y_0^0$, ou, en faisant intervenir les polynômes de Legendre correspondants :

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos^2 \theta = a_2 \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) + a_0 \frac{1}{\sqrt{2}}. \text{ Du fait de l'orthonormalisation des polynômes de Legendre :}$$

$$a_2 = \int_0^\pi \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{10}}{4} \cos^2 \theta (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta d\theta = \frac{2}{\sqrt{15}}$$

$$a_0 = \int_0^\pi \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Problème 2.3.

1) Moment cinétique : $L = rm(\omega r) = mr^2 \omega$ (voir figure 2.3); Energie cinétique : $E_c = (1/2)m(\omega r)^2$

$$\omega r = \frac{L}{mr} \text{ donc } E_c = \frac{L^2}{2mr^2} = \frac{L^2}{2I}$$

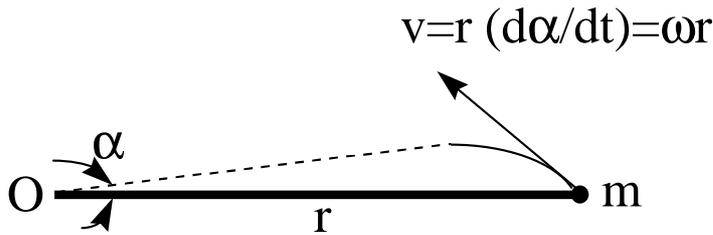


Figure 2.3

L'énergie potentielle étant nulle, $\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$

2) Valeurs de l'énergie : valeurs propres de \hat{L}^2 multipliées par $(1/2I)$:

$$E_\ell = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2I}, \quad \ell=0,1,2,\dots$$

Fonctions propres associées à cette valeur de l'énergie : Y_ℓ^m pour $-\ell \leq m \leq +\ell$; d'où une dégénérescence de degré $(2\ell+1)$.

3) Transition entre $E_0=0$ et $E_1 = \hbar^2/I$ si l'un au moins des trois produits scalaires suivants est différent de zéro :

$\langle Y_0^0 | \cos \theta Y_1^1 \rangle$, $\langle Y_0^0 | \cos \theta Y_1^0 \rangle$, $\langle Y_0^0 | \cos \theta Y_1^{-1} \rangle$. Le premier et le dernier de ces produits scalaires sont nuls du fait de l'intégrale en φ . En revanche, $\langle Y_0^0 | \cos \theta Y_1^0 \rangle = \frac{1}{2\pi} \frac{\sqrt{3}}{2} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 1/\sqrt{3}$; la transition est donc permise et a pour fréquence $\nu = h/(4\pi I)$.

4) Soient r_1 et r_2 les distances entre G (centre de gravité) et les deux atomes de masse m_1 et m_2 , respectivement.

$E_c = \frac{1}{2}m_1(r_1\omega)^2 + \frac{1}{2}m_2(r_2\omega)^2$. Avec $r_1+r_2=r$ et $m_1r_1=m_2r_2$, il vient $r_1=m_2r/(m_1+m_2)$ et $r_2=m_1r/(m_1+m_2)$ et pour l'énergie cinétique : $E_c = (1/2)\mu(\omega r)^2$ où $\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$. Pour le monoxyde de carbone, on trouve $\nu=116$ GHz (domaine des microondes). Ayant déterminé expérimentalement cette fréquence, on peut en déduire le moment d'inertie, donc la distance interatomique. La spectroscopie de rotation ou spectroscopie microondes qui se pratique à l'état gazeux (puisque'on fait l'hypothèse d'une molécule isolée) constitue la méthode la plus précise pour atteindre la géométrie des molécules. On peut également noter que des spectres de rotation ont pu être détectés au moyen de radiotélescopes sensibles permettant ainsi d'identifier certaines molécules existant dans l'espace intersidéral.

Problème 2.4.

1) $m = -1/2$ et $+1/2$. Comme $-\ell \leq m \leq +\ell$ et varie par pas de 1, $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ sont tous deux vecteurs propres de \hat{S}^2 avec pour valeur propre $(3/4)\hbar^2$.

2) $\langle \alpha | \hat{S}_z | \alpha \rangle = \hbar/2$; $\langle \alpha | \hat{S}_z | \beta \rangle = 0$; $\langle \beta | \hat{S}_z | \alpha \rangle$; $\langle \beta | \hat{S}_z | \beta \rangle = -\hbar/2$ d'où la matrice associée à \hat{S}_z construite sur la

base (α, β) : $[S_z] = (\hbar/2) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$

3) $\hat{S}_+|\alpha\rangle=0$; $\hat{S}_+|\beta\rangle=\hbar|\alpha\rangle$; $\hat{S}_-|\alpha\rangle=\hbar|\beta\rangle$; $\hat{S}_-|\beta\rangle=0$. On en déduit $[S_x]=\frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$ et $[S_y]=\frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$.

4) $\hat{H} = -\gamma B_0 \hat{S}_z$ qui a pour fonctions propres $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ associées respectivement aux niveaux d'énergie $(-\gamma B_0 \hbar / 2)$ et $(\gamma B_0 \hbar / 2)$. $\langle \alpha | \hat{S}_+ | \beta \rangle \neq 0$, une transition peut donc être induite par une onde électromagnétique (ou plutôt un champ magnétique alternatif) polarisé selon x ou y , les opérateurs responsables d'une telle transition pouvant être \hat{S}_x ou \hat{S}_y .

5) a) les niveaux d'énergie ont respectivement pour valeur $-\gamma B_0 \hbar$, 0 et $\gamma B_0 \hbar$.

b) $\hat{S}_+|0\rangle = \sqrt{2}|1\rangle$ et $\hat{S}_+|-1\rangle = \sqrt{2}|0\rangle$ d'où deux transitions identiques de fréquence $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$.

6) a) un seul pic fin.

b) une succession de pics à la fréquence $\nu_0(X) = \frac{\gamma B_{00} + \gamma g X}{2\pi}$ en imaginant que l'abscisse X corresponde

à une tranche élémentaire perpendiculaire à la direction X . Comme chacune de ces tranches élémentaires correspond à la même quantité d'eau, ces pics successifs ont la même intensité. En fait, il s'agit d'un continuum et le spectre se présente sous la forme d'un rectangle (ou d'un carré) compris entre les fréquences

$\nu_{01} = \frac{\gamma B_{00} + \gamma g X_1}{2\pi}$ et $\nu_{02} = \frac{\gamma B_{00} + \gamma g X_2}{2\pi}$ où X_1 et X_2 sont les abscisses des deux faces opposées du cube (cf.

figure 2.4).

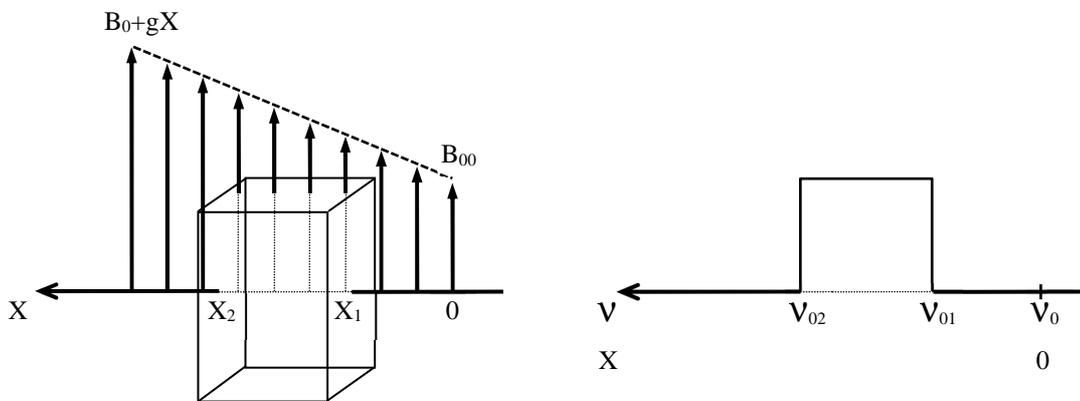


Figure 2.4

c) En utilisant le raisonnement précédent et en observant que les tranches élémentaires correspondent à des quantités d'eau différentes, on constate que le spectre d'un tube totalement rempli d'eau se présente sous la forme d'un demi-cercle. Avec un cylindre en son centre, ce demi-cercle comporte une interruption dont la dimension correspond au diamètre du cylindre. Une image tridimensionnelle peut en principe être reconstruite à partir d'expériences effectuées à l'aide de gradients de champ appliqués dans les trois directions de l'espace.

Chapitre 3

L' ATOME

3.1. L'atome à un électron

A priori le système est constitué d'un noyau de charge électrique Ze ($Z=1$ pour l'atome d'hydrogène, $Z > 1$ pour les ions hydrogénoïdes) et d'un seul électron de charge $-e$. Compte tenu de la différence de masse entre noyau et électron et de la nécessité de faire intervenir la masse réduite $\mu = Mm/(m+M)$ (où M et m sont les masses respectives du noyau et de l'électron), μ se ramène à m avec pour conséquence que l'on peut considérer le noyau comme fixe et, partant, ne s'intéresser qu'au comportement de l'électron (approximation de Born-Oppenheimer). Le système à prendre en compte est donc l'électron, soumis à la seule interaction coulombienne (électrostatique) de la part du noyau ; les variables ne sont autres que les variables de position de l'électron par rapport au noyau (pour des raisons de commodité, on utilisera les coordonnées sphériques). L'objectif de ce chapitre est, entre autres, la détermination des valeurs propres et fonctions propres de l'hamiltonien qui a été établi au chapitre 1 (exercice 1.2) et qui peut s'écrire

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.1)$$

Les valeurs de l'énergie (valeurs propres de \hat{H}) permettent en particulier de calculer les fréquences des transitions électroniques alors que les fonctions propres, connues sous le nom d'orbitales, interviennent dans la construction de fonctions d'onde approchées qui permettent de prévoir les propriétés des atomes à plusieurs électrons ou des molécules.

L'équation de Schrödinger issue de (3.1) s'exprime plus simplement par le biais des unités atomiques (u.a.) qui sont essentiellement :

- le Bohr pour l'unité de longueur $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2 = 5,310^{-11}m$ (a_0 : rayon de la première orbite de Bohr)

- le Hartree pour l'unité d'énergie, égal à deux fois l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène : $me^4/[4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2] = 4,359 \cdot 10^{-18} J$.

Exercice 3.1. : Exprimer en unités atomiques l'équation de Schrödinger décrivant le comportement de l'électron dans l'atome à un électron.

On aboutit à

$$\boxed{-\frac{1}{2}\Delta\psi - \frac{Z}{r}\psi = E\psi} \quad (3.2)$$

3.2. Aperçu sur la résolution de l'équation de Schrödinger (atome à un électron sans tenir compte du spin)

En insérant l'expression de Δ en coordonnées sphériques (formule 2.12) dans l'équation précédente, il vient

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] - \frac{Z}{r} + \frac{1}{2\hbar^2 r^2} \hat{L}^2 \right\} \psi = E\psi \quad (3.3)$$

Exercice 3.2. En se fondant, entre autres, sur l'expression (3.3), montrer que \hat{H} , \hat{L}_z et \hat{L}^2 commutent.

Comme \hat{H} , \hat{L}_z et \hat{L}^2 commutent, ces trois opérateurs doivent admettre le même système de fonctions propres. Les fonctions propres communes à \hat{L}_z et \hat{L}^2 étant les harmoniques sphériques, on peut envisager comme fonction

propre de l'hamiltonien : $\psi = R(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)$, où l'harmonique sphérique $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ est telle que $\hat{L}^2 Y_\ell^m = \hbar^2 \ell(\ell+1)Y_\ell^m$ et $\hat{L}_z Y_\ell^m = \hbar m Y_\ell^m$. En reportant ψ dans (3.3), il vient

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \left[2E + \frac{2Z}{r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R(r) \right\} Y_\ell^m(\theta, \varphi) = 0 \quad (3.4)$$

qui conduit à une équation différentielle relative à $R(r)$, justifiant ainsi la solution $\psi = R(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)$. On peut montrer que la résolution de cette équation différentielle en $R(r)$ ne conduit à des solutions physiquement acceptables (fonction non infinie pour $r \rightarrow 0$ et nulle pour $r \rightarrow \infty$) que si l'énergie est de la forme

$$\boxed{E = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}} \quad (3.5)$$

où n (entier > 0) $\geq \ell + 1$

La partie radiale des fonctions ψ dépend donc des deux entiers n et ℓ ; un calcul complet fournit les fonctions suivantes pour les premières valeurs de n et ℓ (ces fonctions sont exprimées implicitement en u.a.) :

$$\boxed{\begin{aligned} R_{1,0} &= Z^{3/2} 2e^{-Zr} \\ R_{2,0} &= Z^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} (2 - Zr) e^{-Zr/2} \\ R_{2,1} &= Z^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} (Zr) e^{-Zr/2} \\ R_{3,0} &= Z^{3/2} \frac{1}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3} Zr + \frac{2}{27} Z^2 r^2 \right) e^{-Zr/3} \\ R_{3,1} &= Z^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(Zr - \frac{Z^2 n^2}{6} \right) e^{-Zr/3} \\ R_{3,2} &= Z^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}} (Z^2 r^2) e^{-Zr/3} \end{aligned}} \quad (3.6)$$

3.3. Nomenclature des états de l'atome à un électron. Orbitales atomiques

Les fonctions d'onde ainsi obtenues :

$$\boxed{\Psi_{n,\ell,m} = R_{n,\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)} \quad (3.7)$$

sont appelées orbitales atomiques. Elles sont fonctions propres à la fois de \hat{H} , \hat{L}_z et \hat{L}^2 . Elles sont orthonormées et comme par construction

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1,$$

la partie radiale doit être telle que :

$$\int_0^\infty R_{n,\ell}(r)^2 r^2 dr = 1 \quad (3.8)$$

Les coefficients de normation de (3.6) sont calculés grâce aux intégrales eulériennes de formule générale :

$$\int_0^\infty \rho^\alpha e^{-\lambda\rho} d\rho = \frac{\alpha!}{\lambda^{\alpha+1}} \quad (3.9)$$

où α est un entier positif ou nul.

Exercice 3.3.

1) Dériver par rapport à λ l'intégrale du membre de droite de (3.9) puis, par un calcul itératif, démontrer le résultat donné par (3.9).

2) En partant de $R_{1,0} = N_{1,0}e^{-Zr}$ et $R_{2,0} = N_{2,0}(2 - Zr)e^{-Zr/2}$, calculer les coefficients de normation $N_{1,0}$ et $N_{2,0}$ que l'on retrouve dans (3.6).

Un état dépend donc de 3 nombres quantiques entiers n , ℓ et m qui sont déduits respectivement des valeurs propres de l'hamiltonien, de celles de \hat{L}^2 et de celles de \hat{L}_z :

- n : nombre quantique principal ; $n > 0$, déduit de la valeur de l'énergie ;
- ℓ : nombre quantique azimutal ; $0 \leq \ell \leq n-1$, déduit de la valeur propre de l'opérateur \hat{L}^2 ;
- m : nombre quantique magnétique ; $-\ell \leq m \leq \ell$, déduit de la valeur propre de l'opérateur \hat{L}_z .

On utilise généralement la nomenclature suivante :

$$n \ x_m$$

où $x = s, p, d, f$ pour $\ell = 0, 1, 2, 3$.

A l'exception du niveau fondamental ($n = 1, \ell = 0$), l'énergie est dégénérée.

Plutôt que les orbitales p_1 , p_{-1} et p_0 , on peut utiliser les orbitales

$$\begin{aligned} p_x &= (p_{-1} - p_1)/\sqrt{2} \\ p_y &= i(p_1 + p_{-1})/\sqrt{2} \\ p_z &\equiv p_0 \end{aligned} \tag{3.10}$$

(voir problème 2.2) qui sont toujours fonctions propres de \hat{H} et de \hat{L}^2 mais qui, à l'exception de p_0 , ne sont plus fonctions propres de \hat{L}_z . p_x et p_y sont cependant fonctions propres des opérateurs \hat{L}_x et \hat{L}_y respectivement.

De même pour les orbitales d :

$$\begin{aligned} d_{xz} &= (d_{-1} - d_1)/\sqrt{2} \\ d_{yz} &= i(d_1 + d_{-1})/\sqrt{2} \\ d_{xy} &= (d_2 - d_{-2})/(i\sqrt{2}) \\ d_{x^2-y^2} &= (d_2 + d_{-2})/\sqrt{2} \\ d_{z^2} &\equiv d_0 \end{aligned} \tag{3.11}$$

(voir problème 2.2).

Exercice 3.4. : En se référant au problème 2.2 et à (3.6), montrer que

1) $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ ont le même comportement vis-à-vis, respectivement, des axes x , y et z .

2) qu'il en va de même pour $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ vis-à-vis, respectivement, des plans xy , xz , et yz . Montrer enfin que

$d_{x^2-y^2}$ se comporte du point de vue des variables angulaires comme (x^2-y^2) mais que d_{z^2} se comporte en fait comme $(3z^2-1)$.

Enfin, pour tenir compte du spin électronique, on introduira un quatrième nombre quantique $m_s = +1/2$ ou $-1/2$, ce qui conduit aux spin-orbitales :

$$\psi_{n,\ell,m,\eta} = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \cdot \eta_{m_s} \quad (3.12)$$

où η représente une fonction de spin ; $\eta_{m_s} = \begin{cases} \alpha & \text{pour } m_s = 1/2 \\ \beta & \text{pour } m_s = -1/2 \end{cases}$

Le diagramme des niveaux d'énergie électronique dans le cas de l'atome d'hydrogène est représenté ci-dessous (figure 3.1)

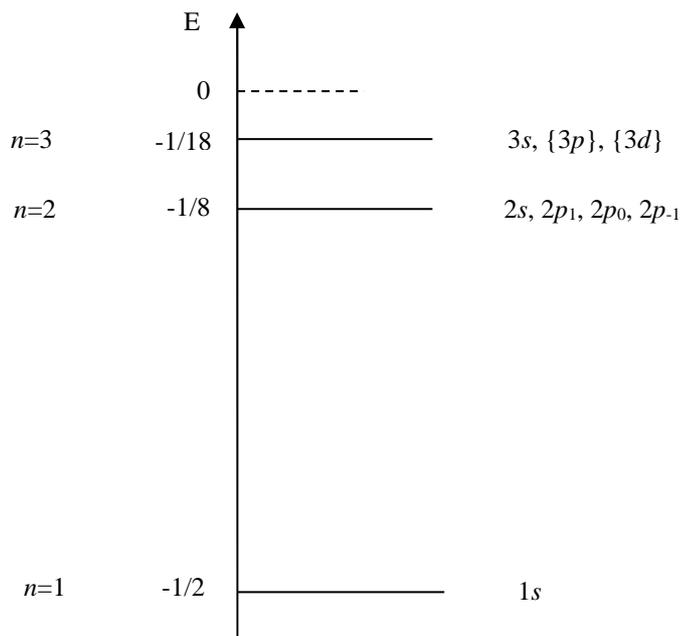


Figure 3.1

On peut remarquer que

- 1) plus n augmente, plus les niveaux se resserrent, l'énergie restant toujours négative,
- 2) le niveau 1s est très profond ce qui correspond à un état très stable lorsque l'atome d'hydrogène est impliqué dans une liaison chimique.

3.4. Représentation des orbitales atomiques

Il est important de connaître (de visualiser) la densité électronique, déduite du carré des orbitales atomiques, puisque celles-ci seront utilisées lors de l'édification des orbitales (moléculaires, de liaison...) qui permettent de décrire les liaisons chimiques. L'existence d'une liaison chimique est en effet gouvernée par la densité électronique entre les atomes impliqués dans ces liaisons.

La forme des orbitales atomiques - produit d'une fonction radiale et angulaire - permet, dans un premier temps, d'étudier :

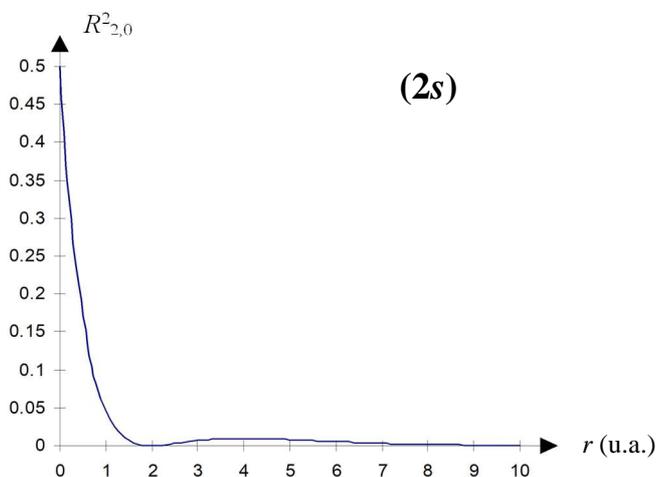
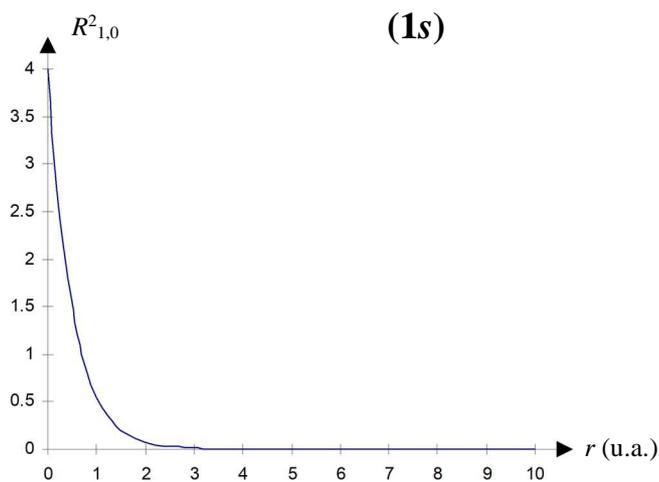
- l'évolution de la densité électronique en fonction de la distance au noyau par l'intermédiaire de $|R_{n,\ell}(r)|^2$.
- les propriétés directionnelles de cette distribution électronique, par l'intermédiaire du carré du module de la partie angulaire, soit $|Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2$. Elles sont primordiales lors de l'édification d'édifices moléculaires puisque ceux-ci ne relèvent plus de la symétrie sphérique effective qui caractérise l'atome isolé.

Enfin, on envisagera des représentations « globales » du carré de la fonction d'onde, qui traduisent donc à la fois les propriétés directionnelles et l'importance de la densité électronique en fonction de la distance au noyau.

Etude de la partie radiale

La quantité $R_{n,\ell}(r)^2$ représente la densité de probabilité correspondant à la présence de l'électron selon une direction donnée.

Elle est représentée sur la figure 3.2, en fonction de r exprimé en u.a., pour les fonctions d'onde correspondant à $n=1$ et 2 (à l'aide des expressions (3.6)) pour $Z=1$, atome d'hydrogène



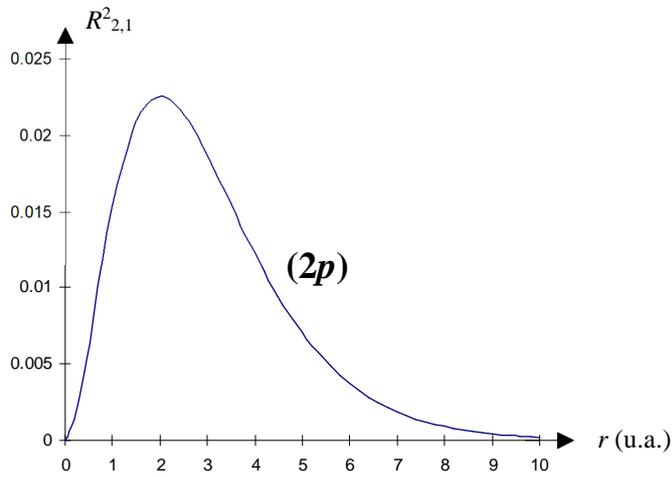


Figure 3.2

On constate :

- que la densité électronique au noyau est non nulle pour $1s$ et $2s$; cette propriété, inconciliable avec le modèle de Bohr, est vraie pour tous les états s .
- qu'il peut exister des noeuds de probabilité.
- que la courbe de densité de probabilité est plus « étalée » pour $n=2$ que pour $n=1$. Cette propriété est générale : plus le nombre quantique principal est élevé, plus l'électron est en moyenne éloigné du noyau.

Exercice 3.5. : Calculer la valeur moyenne de r , distance noyau-électron dans l'atome d'hydrogène et pour les états $1s$, $2s$, $2p$ et $3d$.

Une autre représentation, peut-être plus figurative puisqu'elle fait abstraction des propriétés directionnelles, consiste à calculer la probabilité de présence entre deux sphères de rayons r et $r+dr$. Cette quantité, notée $p(r)$ et appelée densité de probabilité radiale, s'exprime simplement par :

$$p(r) = r^2 R_{n,\ell}(r)^2 \quad (3.13)$$

La simplicité de $p(r)$ tient au fait que les harmoniques sphériques sont normées par rapport à leurs variables θ et φ (voir paragraphe 2.4). La densité de probabilité radiale est représentée figure 3.3 pour les premières orbitales. On remarque que $p(r)$ est nulle au noyau pour les états s , ce qui est dû simplement au facteur r^2 dans (3.13).

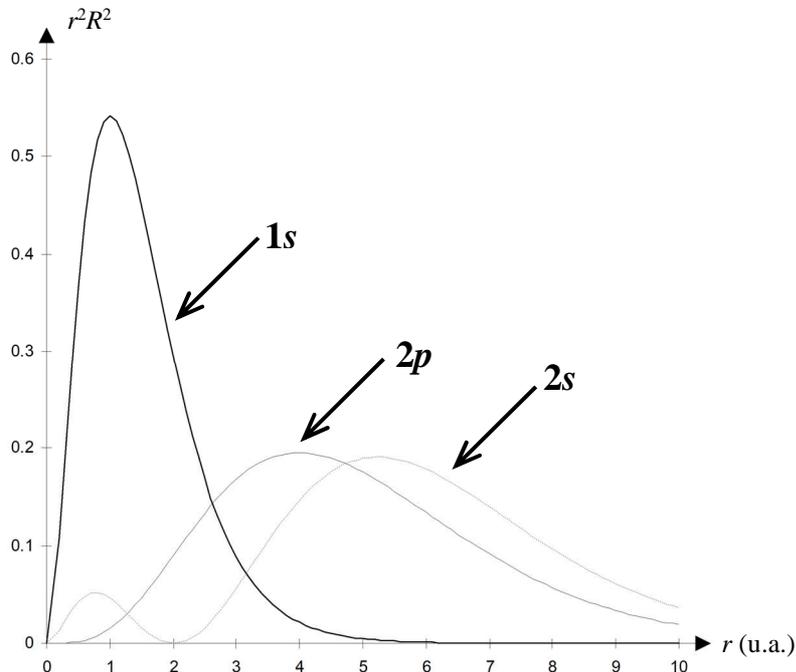


Figure 3.3

On peut noter que le maximum de la probabilité radiale, pour une orbitale $1s$, se situe à 1 u.a., distance égale précisément au rayon de la première orbite de Bohr. On peut également remarquer que la longueur de la molécule d'hydrogène (H-H : 0,74 Å ; valeur expérimentale) est égale à une fois et demi le rayon de la première orbite de Bohr.

Etude de la partie angulaire

La représentation polaire est la plus utilisée. Elle n'est cependant pas figurative en ce sens qu'elle indique exclusivement les propriétés directionnelles des orbitales. Elle consiste à définir un segment dont la longueur est proportionnelle au carré du module de la partie angulaire et à donner à ce segment l'orientation (θ, φ) , θ et φ étant les angles dont dépend la partie angulaire de la fonction d'onde (figure 3.4). On joindra ensuite les extrémités de ces segments de façon à obtenir une courbe (ou une surface) continue. Du point de vue directionnel, seuls les nombres quantiques ℓ et m importent, le nombre quantique n ne figurant pas dans la partie angulaire des orbitales. Les considérations qui suivent s'appliquent donc à toutes les orbitales s quelle que soit la valeur de n , à toutes les orbitales p quelle que soit la valeur de n et à toutes les orbitales d quelle que soit la valeur de n .

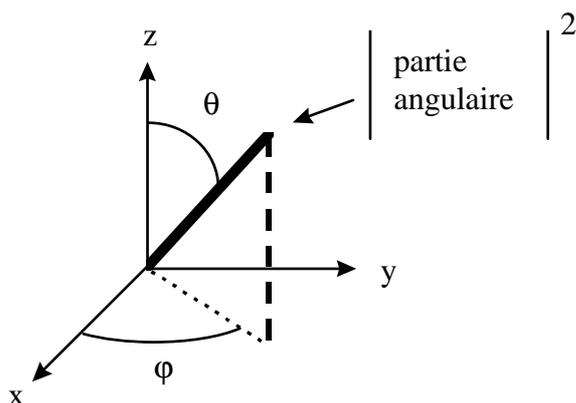


Figure 3.4

Orbitales s

La partie angulaire étant constante (égale à $1/\sqrt{4\pi}$), la surface joignant les segments, dont la longueur représente son carré, est tout simplement une sphère. La distribution électronique est de symétrie sphérique.

Orbitales p

On a vu précédemment que les comportements de l'orbitale p_z par rapport à l'axe z , de l'orbitale p_y par rapport à l'axe y et de l'orbitale p_x par rapport à l'axe x , étaient identiques. Il suffit donc d'étudier l'une de ces orbitales, par exemple p_z , et de transposer le résultat ainsi obtenu aux deux autres directions. On remarque que, à un facteur numérique près, la partie angulaire de $|p_z|^2$ est égale à $\cos^2 \theta$. Il y a donc symétrie cylindrique par rapport à l'axe z et il suffit de tracer la courbe correspondante dans un demi-plan (par exemple le plan xz), une représentation

spatiale étant obtenue par rotation autour de l'axe z . Par ailleurs, comme $\cos^2 \theta = \cos^2 (\pi - \theta)$, il suffira d'établir la représentation polaire dans le quadrant xz et effectuer une symétrie par rapport à x . On obtient le tracé de la figure 3.5. Il convient d'insister sur le peu de signification physique de ces lobes. Leur extension signifie simplement la direction de plus grande probabilité. On peut également remarquer, pour les orbitales p , l'existence d'un noeud de densité de probabilité au noyau (en fait, la totalité du plan x, y est nodale). On a coutume d'indiquer dans chaque lobe le signe de la fonction elle-même.

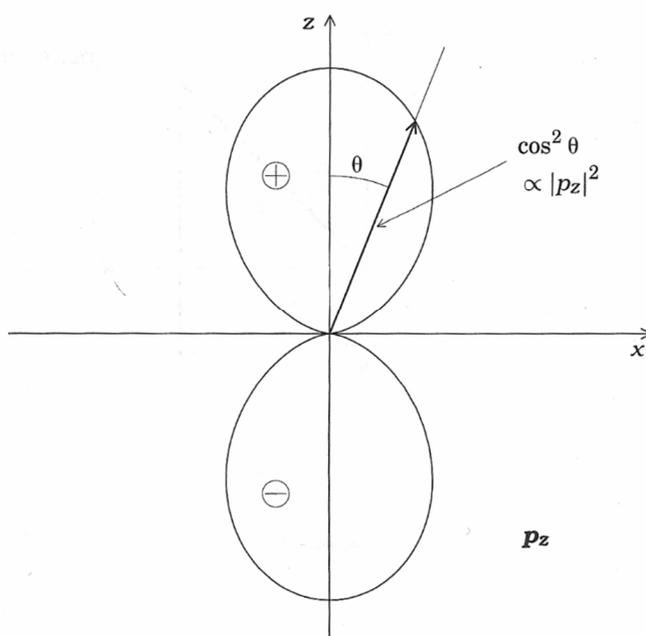


Figure 3.5

Orbitales d

Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} présentent le même comportement par rapport aux axes qui les indicent. Il suffira d'étudier une seule de ces fonctions, par exemple $|d_{xy}|^2$. On se placera tout d'abord dans le plan (x,y) sachant que pour tout autre plan contenant l'axe x , il suffit de multiplier la densité de probabilité par $\sin^4 \theta$ puisque $|d_{xy}|^2 \propto \sin^4 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi$. Dans le plan xy , on peut remarquer qu'il existe les symétries suivantes (figure 3.6) :

- par rapport à x et par rapport à y ;
- par rapport à la bissectrice de chaque quadrant puisque $\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi = \frac{\sin^2(2\varphi)}{4}$, d'où symétrie par rapport à $\varphi = \pi/4$.

Le signe de la fonction dans chaque lobe se déduit du signe de xy .

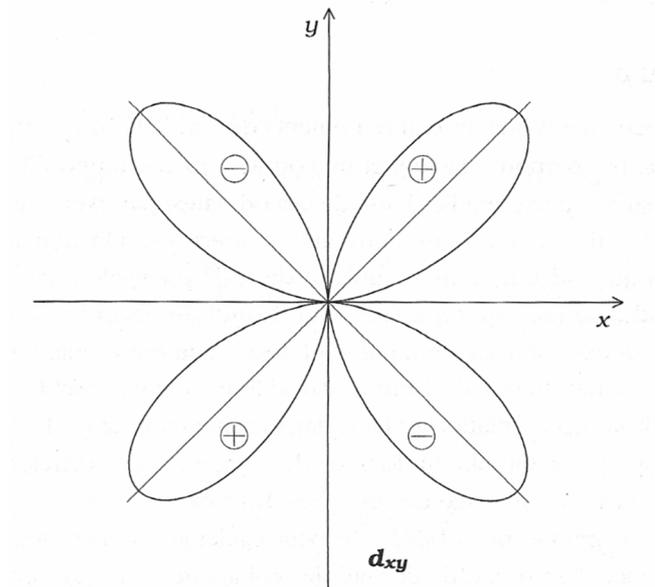


Figure 3.6

L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ peut être représentée dans le plan xy , sachant que, dans tout autre plan contenant x et y , il suffira de multiplier le résultat obtenu (dans le plan xy) par $\sin^2 \theta$. Une étude des symétries analogue à celle présentée ci-dessus amène à la conclusion qu'il suffit de considérer le premier quadrant (xy) et de faire intervenir une symétrie par rapport à $\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi = 0$, donc pour $\cos(2\varphi) = 0$, autrement dit pour $\varphi = \pi/4$ (bissectrice du quadrant considéré). En outre, la densité électronique est maximale le long de l'axe x , d'une part, et le long de l'axe y , d'autre part (figure 3.7).

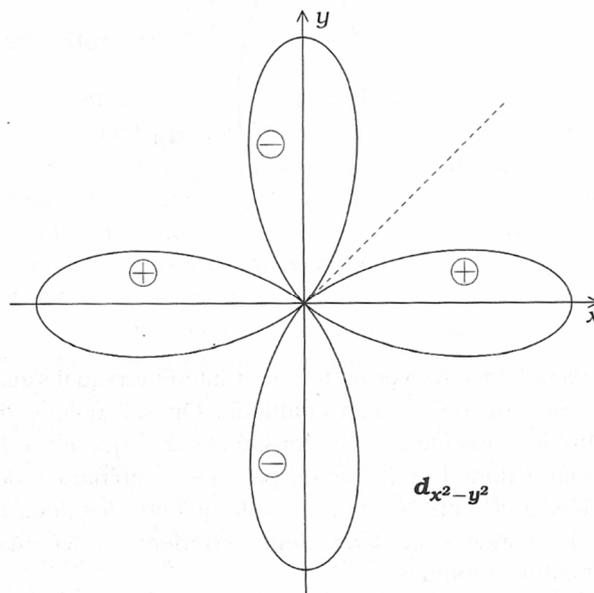


Figure 3.7

La distribution électronique associée à l'orbitale d_{z^2} se comporte comme $(3\cos^2\theta - 1)^2$. Il existe une symétrie de révolution par rapport à l'axe z . Il suffira donc de définir sa représentation dans le demi-plan (x,z) ; il existe également, dans ce plan, une symétrie par rapport à l'axe x , d'où une étude simplement dans ce premier quadrant. On remarque que la fonction s'annule pour $\cos^2\theta = 1/3$, ce qui correspond à une valeur de l'angle θ de $54,74^\circ$, parfois appelé « angle magique » (figure 3.8).

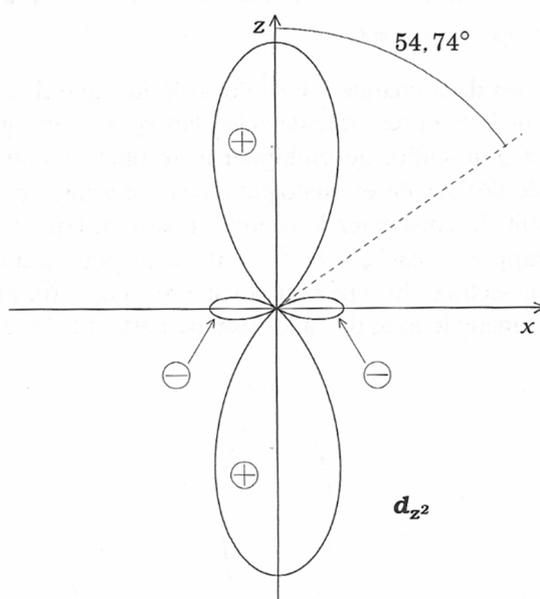


Figure 3.8

Ces représentations polaires trouveront tout leur intérêt lorsqu'il s'agira de construire des orbitales représentant une liaison chimique. On sait qu'une liaison chimique s'accompagne d'un accroissement de la densité électronique entre les deux atomes considérés. On pourra donc le représenter par une combinaison de deux orbitales atomiques, associées à chacun des atomes, telle qu'entre les deux noyaux, l'amplitude de la fonction d'onde s'accroisse. Cette propriété est schématisée ci-dessous (figure 3.9) pour quelques situations typiques.

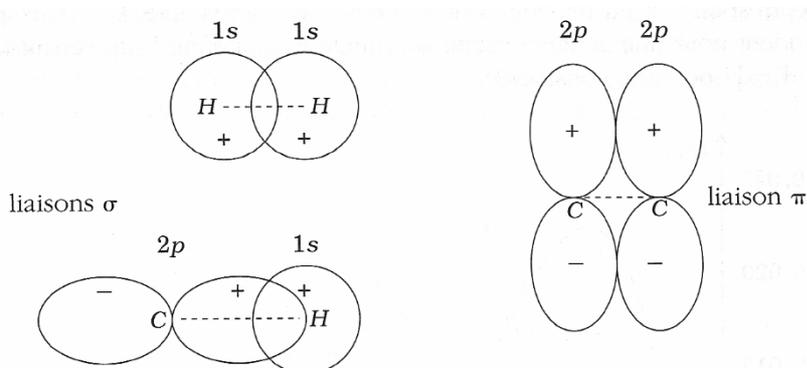


Figure 3.9

On peut remarquer que la facilité de créer des liaisons avec l'atome hydrogène est due à la symétrie sphérique de l'orbitale (1s) qui peut par conséquent être « utilisée » quelle que soit la direction de la liaison. Cette propriété est accentuée par le fait que l'énergie de l'état (1s) est la plus basse de toutes, conduisant ainsi à des édifices de plus grande stabilité.

Quant aux orbitales *d*, l'existence de « lobes » dans différentes directions explique la variété géométrique des complexes des métaux de transition.

Représentations globales

Il s'agira ici de représenter l'évolution de la densité électronique aussi bien avec la distance au noyau qu'avec l'orientation du rayon-vecteur électron-noyau par rapport à un système d'axes fixes.

Une première approche consiste à utiliser le concept de courbes (ou surfaces) d'isodensité qui sont constituées à partir de l'ensemble des points correspondant à une même densité électronique. Cette représentation trouve son équivalent avec les courbes de niveau des cartes topographiques. Dans le cas d'orbitales *s*, il s'agit, dans un plan donné, de cercles concentriques. Le cas d'une orbitale p_z requiert une étude préalable de la courbe $D(r)$ associée à la variation de la densité électronique avec la distance noyau-électron.

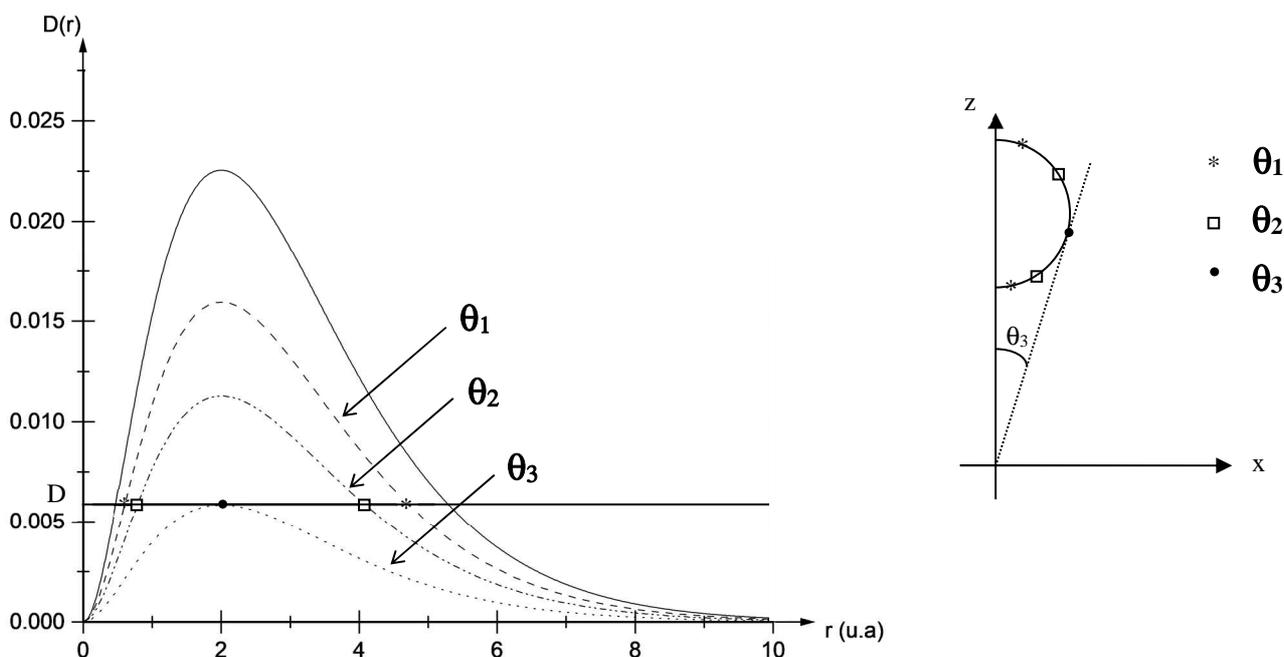


Figure 3.10

C'est le long de l'axe z que cette densité électronique est maximale (pour $\theta=0$). La densité électronique le long d'un autre axe du plan (x,z) faisant l'angle θ avec z est obtenue en multipliant la courbe $D(r)$ par $\cos^2\theta$. Pour différentes valeurs de θ , on obtient une série de courbes comme le montre la figure 3.10. Pour des raisons de symétrie, une courbe d'isodensité sera tracée dans le premier quadrant du plan (x,y) ; des symétries par rapport à z

puis à x conduisent à une représentation dans tout l'espace. Les différents points constituant une courbe d'isodensité (de densité D) sont obtenus en portant sur une droite, faisant l'angle θ avec l'axe z , la distance r . Celle-ci est déduite de l'intersection de la courbe $D(r)$ associée à cette valeur de θ , avec une horizontale correspondant à la densité D . Pour chaque valeur de θ , on trouve généralement deux points d'intersection situés de part et d'autre de la valeur de r correspondant au maximum de la densité de probabilité. Ces deux points se confondent pour une certaine valeur de l'angle θ qui définit l'axe venant tangenter la courbe d'isodensité considérée. En deçà de cette valeur particulière, il n'y a plus d'intersection. A partir de ces considérations, on peut établir les courbes d'isodensité de la figure 3.11, qui seront complétées par des symétries par rapport à z et à x . Ces courbes sont concentriques. Elles partent d'un seul point de l'axe z . Plus on s'éloigne de ce point, plus la densité électronique est faible. Pour certaines de ces courbes, on a indiqué la probabilité de présence dans la portion de l'espace qu'elles englobent. On représente parfois une orbitale p au moyen de la courbe d'isodensité correspondant à une probabilité de présence 0,9.

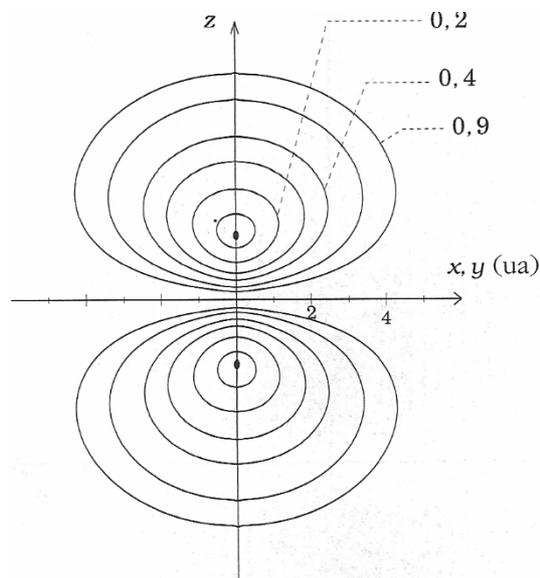


Figure 3.11

Finalement, on peut envisager d'éditer des diagrammes en densité de points qui sont le reflet exact de la densité électronique. Cette approche est illustrée par les figures 3.12 à 3.15.

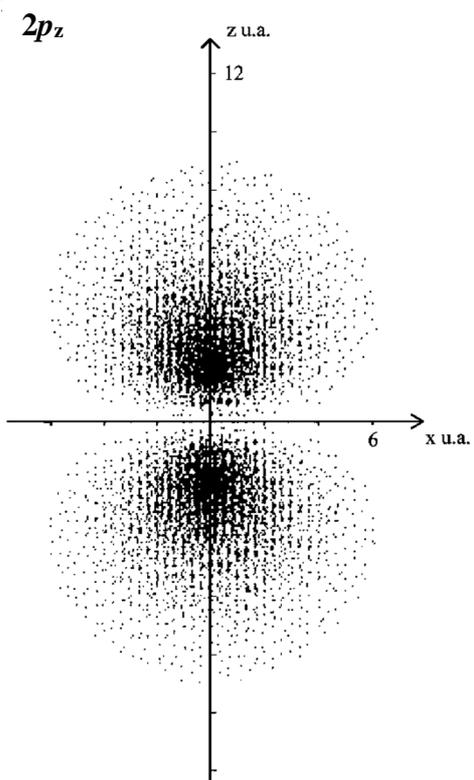


Figure 3.12

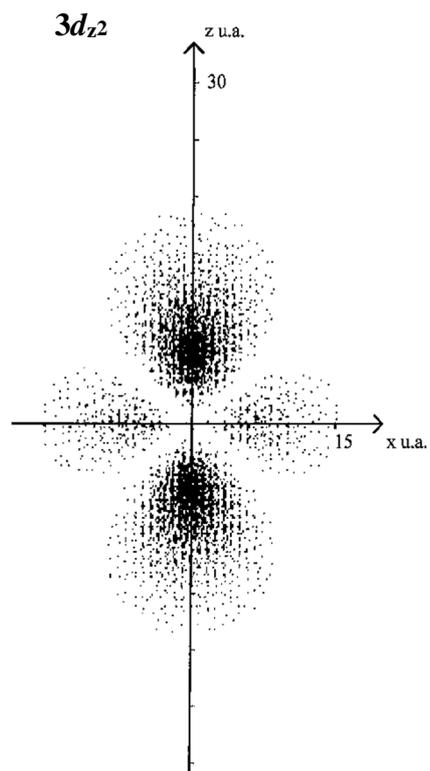


Figure 3.13

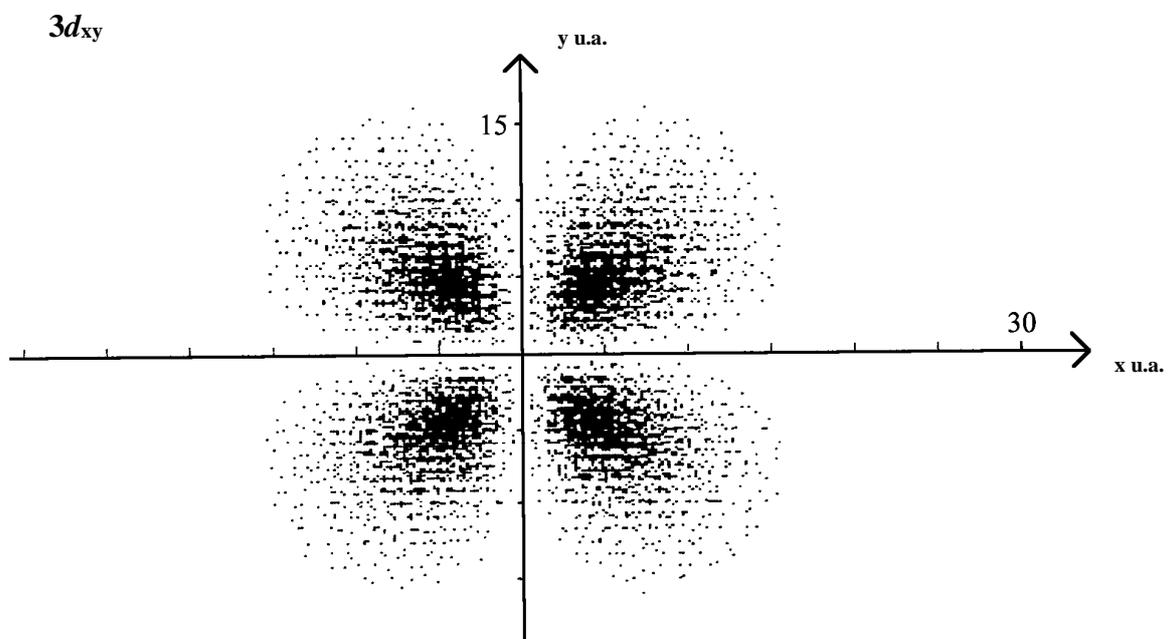


Figure 3.14

$3d_{x^2-y^2}$

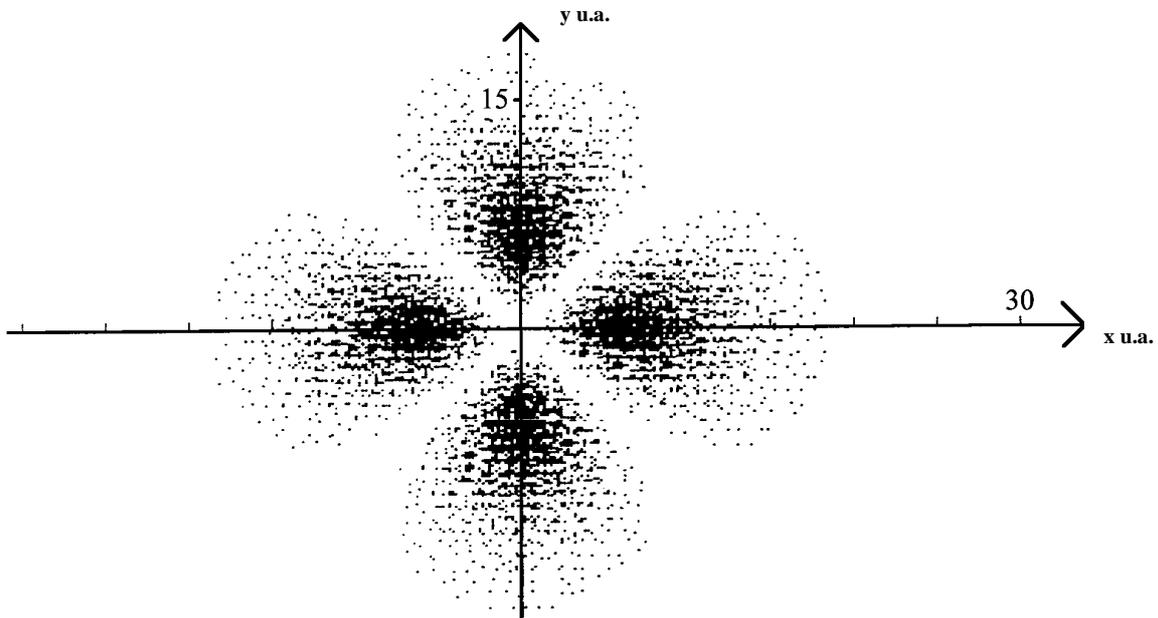


Figure 3.15

Problème 3.1 : Effet Zeeman

A tout moment cinétique \vec{L} est associé un moment magnétique $\vec{\mu}$ qui lui est colinéaire et proportionnel : $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$ où γ , la constante de proportionnalité, est appelé rapport gyromagnétique. Soient γ_L et γ_S les rapports gyromagnétiques correspondant respectivement au moment cinétique orbital et au moment cinétique de spin de l'électron dans l'atome à un électron ; il a pu être établi que $\gamma_L = \gamma_S / 2 = -e/(2m_e)$, $-e$ et m_e étant respectivement la charge et la masse de l'électron. Par ailleurs, l'interaction entre un moment magnétique et une induction \vec{B} (dont la direction définira ici l'axe z) s'exprime classiquement selon $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$.

- 1) Ecrire l'hamiltonien \hat{H} régissant le comportement de l'électron dans l'atome à un électron soumis à l'induction B .
- 2) Montrer que les spin-orbitales définies plus haut sont encore fonctions propres de cet hamiltonien. Calculer les valeurs propres correspondantes et exprimer le résultat (en Joules) en fonction de E_0 (énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène), du magnéton de Bohr μ_B ($\mu_B = e\hbar/(2m_e)$) et des nombres quantiques n , m et m_s .
- 3) On considère les niveaux d'énergie correspondant à $n=1$ et $n=2$. Quel est leur degré de dégénérescence en l'absence de champ magnétique ?
Schématiser les levées (partielles) de dégénérescence en présence de l'induction magnétique B .

4) Les transitions électroniques dans l'atome obéissent aux règles de sélection suivantes : $|\Delta l| = 1, |\Delta m| = 0$ ou $1, \Delta m_s = 0$. Que devient la transition $1s \rightarrow 2p$ en présence de l'induction magnétique B (déduire le résultat du schéma établi en (3)) ?

Problème 3.2 : Polarisabilité de l'atome d'hydrogène

1) Rappeler l'expression de l'hamiltonien \hat{H}_0 de l'atome d'hydrogène (en unités atomiques). On soumet ce système à un champ électrique uniforme \mathcal{E} , supposé dirigé selon l'axe z . L'énergie d'interaction est de la forme $-\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}$ où $\vec{\mu} = e\vec{r}$; $\vec{\mu}$ représente le dipôle électrique instantané provenant de l'existence d'une charge positive (le noyau) et d'une charge négative (l'électron), le rayon-vecteur \vec{r} joignant le noyau à l'électron. Ecrire $\vec{\mu}$ en fonction des coordonnées sphériques qui définissent la position de l'électron par rapport au noyau (supposé fixe) et en déduire le terme que l'on doit ajouter à \hat{H}_0 pour obtenir l'hamiltonien total \hat{H} (on affectera à ce terme un facteur k pour tenir compte des unités).

2) a) L'orbitale $(1s) = \left(1/\sqrt{4\pi}\right)(2e^{-r})$ n'est évidemment plus fonction propre de l'hamiltonien \hat{H} (pour l'état fondamental). On pourra s'en convaincre en répondant aux questions suivantes: Quelle est la symétrie de la distribution électronique correspondant à une orbitale $(1s)$? Quelle doit être la symétrie de la distribution électronique correspondant à une fonction propre de \hat{H} ?

b) Expliquer alors, à l'aide de considérations qualitatives, que l'on peut envisager comme fonction d'onde approchée : $\psi = c'(1s) + c(2p_z)$. c' étant choisi positif, quel doit être le signe de c ? Calculer c' en fonction de c .

3) a) Sans faire de calcul, montrer, qu'en l'absence de champ électrique, le dipôle électrique permanent est nul. On définira le dipôle permanent par les valeurs moyennes (moyenne quantique) de ses trois composantes et on choisira ici d'exprimer μ en fonction des coordonnées cartésiennes représentant la position de l'électron par rapport au noyau. Ce résultat s'applique à tout état de l'atome à un électron et, en particulier, à l'état fondamental décrit par l'orbitale $(1s)$ auquel on se référera pour effectuer la démonstration.

b) Montrer également que si le système est décrit par la fonction ψ (donc en présence d'un champ électrique), l'une des composantes du dipôle permanent devient non nulle.

4) On rappelle l'expression de l'orbitale $(2p_z) = \left(1/\sqrt{2\pi}\right)\left(\sqrt{3/2}\right)\cos\theta\left(1/2\sqrt{6}\right)r\left(e^{-r/2}\right)$.

a) Montrer, en utilisant la décomposition de \hat{H} , que l'énergie moyenne $\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$, pour l'état décrit par ψ , peut s'exprimer en fonction de $A = \langle 1s | z | 2p_z \rangle$.

b) c' étant assimilé à 1, déduire c d'un calcul variationnel (qui consiste à rechercher le minimum de $\langle E \rangle$, valeur moyenne de l'énergie ; voir annexe 3.2) et, en se reportant à (3,b), donner l'expression du dipôle permanent en présence d'un champ électrique.

Problème 3.3 : Le couplage spin-orbite (ou couplage LS)

Il s'agit de l'interaction entre moment cinétique orbital \vec{L} et moment cinétique de spin \vec{S} qui peut être traitée comme une perturbation. Elle est de la forme :

$$\hat{V} = A\vec{L}\cdot\vec{S}$$

A est proportionnel à $\frac{1}{r^3}$ (r : distance électron-noyau). Cette expression n'est autre que le premier terme de l'interaction entre deux moments (magnétiques ou électriques) $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$: $\frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \vec{r})(\vec{\mu}_2 \vec{r})}{r^5}$ et on sait qu'à tout moment cinétique est associé un moment magnétique qui lui est proportionnel (voir problème 3.1). Il n'y a aucune raison pour que le moment de spin soit corrélé au rayon-vecteur \vec{r} et on peut en déduire qu'en moyenne le produit scalaire $(\vec{S} \vec{r})$ est nul, ce qui autorise l'élimination du deuxième terme de l'expression ci-dessus. On notera $A = a/r^3$. On s'intéresse ici à l'atome à un électron.

1) Montrer que, moyennant l'introduction des opérateurs de montée et de descente, \hat{V} peut se mettre sous la forme :

$$\hat{V} = A \left[\frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+) + \hat{L}_z \hat{S}_z \right]$$

et que tous les éléments de matrice V_{kr} où l'indice k est associé à une spin-orbitale s sont nuls. En déduire qu'à l'issue d'un calcul de perturbation au premier ordre, l'énergie des états s n'est pas modifiée.

2) On cherche alors s'il y a levée de dégénérescence, pour le niveau d'énergie correspondant à $n=2$, en ne considérant que les spinorbitales suivantes $\phi_1 = (2p_1)\alpha$, $\phi_2 = (2p_1)\beta$, $\phi_3 = (2p_0)\alpha$, $\phi_4 = (2p_0)\beta$, $\phi_5 = (2p_{-1})\alpha$, $\phi_6 = (2p_{-1})\beta$.

a) Construire la matrice (6x6) nécessaire à la mise en œuvre d'un calcul de perturbation au premier ordre. On

désignera par A' l'intégrale $\frac{\hbar^2 a}{2} \int_0^\infty R_{2,1}^2(r) \left(\frac{1}{r} \right) dr$.

b) A l'aide des valeurs propres et vecteurs propres de cette matrice, en déduire les nouvelles valeurs de l'énergie ainsi que les fonctions d'onde à l'ordre zéro.

3) En se référant au problème 3.1. (Effet Zeeman), reprendre ces calculs lorsque l'atome est soumis à un champ magnétique B_0 dirigé selon z . Déterminer les nouvelles valeurs de l'énergie (on désignera par μ_B la quantité $e\hbar/2m_e$) et montrer que les fonctions d'onde à l'ordre zéro sont différentes de celles obtenues en (2,b).

3.5. Etat fondamental de l'atome d'hélium dans l'approximation monoélectronique

L'atome d'hélium, qui comporte deux électrons (donc l'atome le plus simple après l'atome d'hydrogène), servira à mettre en évidence les difficultés inhérentes à tout système multiélectronique. De façon générale, si on considère un atome à n électrons, on doit définir le système comme étant constitué de l'ensemble des n électrons si, toutefois, on se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (où le noyau est supposé fixe). Il s'ensuit que l'espace des variables comporte $4n$ dimensions : $3n$ variables de position $\{x_i, y_i, z_i\}$ et n variables de spin, dont dépendra toute fonction d'onde décrivant le comportement du système. Le produit scalaire de deux fonctions d'onde Ψ_k et Ψ_ℓ s'explicité donc de la façon suivante :

$$\langle \Psi_k | \Psi_\ell \rangle = \left[\underbrace{\int \dots \int}_{3n} \Phi_k^* (\{x_i, y_i, z_i\}) \Phi_\ell (\{x_i, y_i, z_i\}) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n \right] \langle \eta_k | \eta_\ell \rangle \quad (3.14)$$

où Ψ a été décomposé selon le produit d'une fonction d'espace Φ par une fonction de spin η .

Quant à l'hamiltonien, il peut s'exprimer comme suit

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_i \hat{H}_i + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.15)$$

où chaque \hat{H}_i représente un hamiltonien du type « atome à un électron » (ou encore hamiltonien monoélectronique). Le terme $1/r_{ij}$ rend compte de l'interaction de répulsion entre les électrons i et j (r_{ij} : distance entre les électrons i et j). Deux problèmes se posent ; l'un est de nature purement mathématique et provient de la non séparabilité des variables du fait des termes de répulsion interélectronique. Le second provient de l'indiscernabilité des électrons et ne peut pas être pris directement en compte dans le cadre de l'approximation monoélectronique. Toutefois l'application du principe de Pauli permet de s'affranchir de cette dernière difficulté. De manière à rendre moins abstraites ces considérations, on considère l'atome d'hélium ($Z=2$) tout en laissant de côté le spin qui, au demeurant, n'intervient pas explicitement dans l'hamiltonien. Ce dernier s'écrit

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.16)$$

Première approche : électrons indépendants

Cette hypothèse revient tout simplement à négliger le terme de répulsion électronique dans (3.16), ce qui constitue une approximation très grossière. L'hamiltonien se présente alors sous la forme d'une somme de deux opérateurs indépendants, les hamiltoniens monoélectroniques \hat{H}_1 et \hat{H}_2 . On sait que, dans ce cas, les fonctions propres sont obtenues en écrivant tous les produits possibles des fonctions propres de \hat{H}_1 et \hat{H}_2 , la valeur propre de \hat{H} étant égale à la somme des valeurs propres correspondantes de \hat{H}_1 et \hat{H}_2 : E_1 et E_2 . L'état de plus basse énergie (état fondamental) est donc obtenu pour $E_1 = E_2 = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}$ avec $n=1$ et, ici, $Z=2$, ce qui correspond à $\psi_1 = 1s(1)$ et $\psi_2 = 1s(2)$. $1s(1)$ est une fonction d'onde de type $1s$ dépendant des coordonnées de l'électron 1. Donc d'après (3.6) et en faisant abstraction du spin :

$$\Psi(1,2) = \left[Z^{3/2} 2e^{-Zr_1} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \right] \left[Z^{3/2} 2e^{-Zr_2} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \right] \quad (3.17)$$

avec $Z=2$

et $E=E_1+E_2= -4$ u.a.

Ce dernier résultat est évidemment très éloigné de la valeur expérimentale de l'énergie électronique dans l'atome d'hélium qui est de $-2,905$ u.a. (déduite des énergies d'ionisation). On peut néanmoins considérer que la fonction (3.17) représente une fonction d'onde à l'ordre zéro et appliquer la technique du calcul des perturbations (annexe 1.1). Le terme de perturbation étant $1/r_{12}$, il vient pour l'énergie corrigée au premier ordre

$$E' = E_0 + \langle 1s(1)1s(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(1)1s(2) \rangle \quad (3.18)$$

avec $E_0 = -4$ u.a. (voir ci-dessus). Le deuxième terme de (3.18) se calcule grâce à un développement sur les harmoniques sphériques (explicité dans l'annexe 3.1) et on obtient

$$\langle 1s(1)1s(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(1)1s(2) \rangle = \frac{5}{8} Z \text{ (u.a.)} \quad (3.19)$$

On constate alors que E est égal à $-2,75$ u.a., ce qui représente une amélioration considérable.

Modèle à charge nucléaire effective

Ce résultat encourageant suggère de conserver une fonction d'onde du type (3.17) en la paramétrant dans l'espoir d'améliorer encore la valeur de l'énergie. La seule quantité que l'on puisse envisager de modifier est Z , en considérant que la répulsion due à l'autre électron fait écran à l'attraction du noyau. On sera donc amené à définir une charge effective notée Z^* qui devra être inférieure à 2. Un critère doit cependant être établi pour déterminer la valeur optimale de Z^* . Il peut résulter d'un théorème qui est à la base de la méthode variationnelle explicitée dans l'annexe 3.2. Ce théorème stipule que la valeur moyenne de l'énergie calculée pour une fonction d'onde approchée est toujours supérieure à la valeur exacte de l'énergie de l'état fondamental. On en déduit que la valeur optimale du (ou des) paramètres intervenant dans la fonction d'onde approchée doit minimiser la valeur moyenne de l'énergie.

On peut alors appliquer cette procédure à l'atome d'hélium dans son état fondamental en écrivant la fonction d'onde approchée sous la forme

$$\Psi(1,2, Z^*) = 1s^*(1).1s^*(2) \quad (3.20)$$

où $(1s)^* = (Z^*)^{3/2} 2e^{-Z^*r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right)$

(NB : l'astérisque ne signifie évidemment pas « conjugué complexe »). $(1s)^*$ est fonction propre de l'hamiltonien

$\hat{H}^* = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z^*}{r}$ avec comme valeur propre $-Z^{*2} / 2$. Il est donc approprié de décomposer l'hamiltonien total comme suit

$$\hat{H} = \hat{H}_1^* + \hat{H}_2^* + (Z - Z^*) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.21)$$

Exercice 3.6

1) A l'aide de la décomposition (3.21), montrer que $\langle E(Z^*) \rangle$, valeur moyenne de l'énergie calculée à l'aide de la fonction d'onde (3.20), peut s'exprimer en fonction de $\langle 1/r \rangle_{1s^*}$, valeur moyenne de $1/r$ calculée à l'aide de la fonction d'onde $(1s)^*$, et de $\langle V(Z^*) \rangle$ (formule (3.19)).

2) Calculer alors $\langle 1/r \rangle_{1s^*}$ et en déduire $\langle E(Z^*) \rangle$.

On trouve $\langle E(Z^*) \rangle = Z^{*2} - 2ZZ^* + (5/8)Z^*$ et en annulant la dérivée de $\langle E(Z^*) \rangle$ par rapport à Z^* , il vient

$$Z^* = Z - (5/16) = 1,6875 \quad (3.22)$$

et $\langle E \rangle = -2,848 \text{ u.a.}$ (3.23)

qui est très proche de la valeur expérimentale (-2,905 u.a.) tout en lui étant supérieure (conformément au théorème donné plus haut : $\langle E \rangle_{\psi} \geq E_0$). La quantité (5/16) qui abaisse la valeur de Z est appelée coefficient d'écran. On s'aperçoit donc que la forme approchée (3.20) qui consiste à exprimer la fonction d'onde à l'aide d'un produit d'orbitales atomiques (d'où la terminologie d'approximation orbitale) conduit à un résultat très satisfaisant. Cependant quelles que soient les améliorations que l'on pourrait apporter, il subsistera toujours une différence d'énergie par rapport à la valeur expérimentale. Cette différence, appelée énergie de corrélation, provient du fait que de telles fonctions n'interdisent pas aux deux électrons de se trouver exactement au même endroit.

3.6. Les orbitales de Slater. Configuration électronique des atomes.

La généralisation des considérations précédentes à un atome quelconque peut être envisagée dans le cadre d'un traitement monoélectronique et du principe de Pauli, qui stipule qu'à chaque électron sera affecté un jeu de 4 nombres quantiques n, ℓ, m, m_s et que deux électrons ne peuvent être caractérisés par le même jeu de ces quatre nombres quantiques. En outre, la *configuration électronique* d'un atome dans son état fondamental est obtenue en peuplant progressivement les couches et les sous-couches de plus basse énergie (principe d'édification) tout en respectant le principe de Pauli. La hiérarchie est la suivante :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < \dots$$

Par rapport à la hiérarchie des niveaux d'énergie de l'atome à un seul électron, on remarque les différences suivantes :

- les états np sont d'énergie supérieure aux états ns . Cette propriété peut s'expliquer qualitativement en comparant les distributions électroniques des orbitales s et p . Un électron s a une probabilité plus grande de se rapprocher du noyau et, de ce fait, sera moins sensible à la répulsion interélectronique.
- il y a interversion des états $(n+1)s$ et nd , ce qui est à l'origine des propriétés des métaux de transition et notamment de leurs complexes.

Lorsqu'un état dégénéré n'est pas entièrement rempli, la règle de Hund (dont la justification théorique est déduite de l'étude des systèmes multiélectroniques) stipule que la configuration la plus stable est celle où le plus grand nombre d'orbitales différentes est utilisé. Par exemple, la configuration électronique de l'atome d'Hélium dans son état fondamental est $(1s)^2$ alors que celle du carbone ($Z=6$) sera notée $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$.

De manière à effectuer certains calculs, il est souhaitable de disposer d'orbitales approchées, adaptées à chaque configuration électronique et qui représentent une extension des calculs qui ont été effectués dans le cas de l'atome d'hélium. On a souvent recours aux orbitales de Slater, plus simples, dans leur forme analytique, que les orbitales de l'atome à un électron et qui, dans leur partie radiale, comporte les deux paramètres Z^* et n^* traduisant l'effet d'écran des autres électrons :

$$\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = \left[N r^{n^*-1} \exp\left(-\frac{Z^* r}{n^*}\right) \right] Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \quad (3.24)$$

N étant le coefficient de normation de la partie radiale.

Ces fonctions constituent une bonne approximation surtout à la périphérie de l'atome et sont bien adaptées à l'étude de la liaison chimique.

Détermination de Z^* , règles de Slater

Une étude systématique des valeurs optimales de Z^* a conduit aux règles suivantes :

1) Les électrons sont répartis en groupes comme indiqué ci-dessous :

1	2	3	4	5	6	7	
1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p	4d	4f

2) Z_i^* , pour un électron appartenant au groupe n°i, se calcule à partir du numéro atomique réel Z au moyen de la relation :

$$Z_i^* = Z - \sum_j s_{ij}$$

3) Le coefficient d'écran s_{ij} , qui rend compte de l'interaction de l'électron du groupe i avec un électron du groupe j , se calcule de la façon suivante :

$$j > i \quad s_{ij} = 0 ;$$

$$j = i \quad s_{ii} = 0,35 \text{ sauf pour l'état } 1s \text{ où l'on prend } s_{11} = \frac{5}{16} = 0,31$$

$$j < i :$$

a) si l'électron i est dans un état s ou p

$$s_{ij} = 0,85 \text{ pour tout électron de nombre quantique } n \text{ immédiatement inférieur ;}$$

$$s_{ij} = 1 \text{ pour les électrons des couches les plus profondes ;}$$

b) si l'électron i est dans un état d ou f ,

$$s_{ij} = 1 \text{ dans tous les cas.}$$

4) Ces règles sont valables quel que soit n , à condition d'apporter aux valeurs élevées de ce nombre quantique une correction et de le remplacer par n^* :

$n =$	1	2	3	4	5	6
$n^* =$	1	2	3	3,7	4	4,2

En outre, on peut montrer que, comme dans le cas de l'atome d'Hélium, l'énergie électronique totale peut se mettre sous la forme :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{Z_k^{*2}}{n_k^{*2}}$$

la sommation portant sur tous les électrons de l'atome. Il convient de signaler que les valeurs de Z^* et n^* ont été optimisés par référence à l'énergie électronique totale.

Exercice 3.7 : A l'aide de la systématique de Slater, calculer l'énergie de première ionisation du sodium ($Z=11$), ainsi que celle du chlore ($Z=17$). Comparer.

Problème 3.4. L'expérience de Stern et Gerlach (1926)

Il est relativement facile de vaporiser des atomes d'argent (en amenant le métal à une température suffisante) puis, à l'aide de diaphragmes, de réaliser un jet atomique. Si ce jet atomique traverse un champ magnétique, qui lui est orthogonal et qui présente un gradient dans cette direction ($B(z) = B_0 + z.G$), on constate qu'il se sépare en deux faisceaux d'égale intensité comme le montre leur impact sur une plaque sensible. Ce phénomène est lié à l'existence du spin électronique.

1) Le numéro atomique de l'argent est 47. Pourquoi, du point de vue du spin électronique, l'argent se comporte-t-il comme un atome à un électron ?

2) On considère le moment magnétique $\vec{\mu}$ associé au spin électronique $\vec{\mu} = \gamma_s \cdot \vec{S}$ (où \hat{S}_z a pour valeurs propres $\hbar/2$ et $-\hbar/2$; cf. problème 2.4). En se souvenant que l'énergie potentielle d'interaction entre moment et champ magnétique est de la forme $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, en déduire la force qui s'exerce sur le moment magnétique compte tenu du gradient de champ.

3) Expliquer alors l'existence des deux faisceaux.

3.7. Traitement multiélectronique de l'atome d'hélium

Parmi les différentes approximations envisagées jusqu'ici, l'indiscernabilité des électrons a fait l'objet d'un palliatif au moyen d'une expression simplifiée du principe de Pauli selon laquelle deux électrons ne peuvent être caractérisés par le même jeu de nombres quantiques (n, ℓ, m et m_s). Il est relativement aisé d'aller au-delà de cette approche en considérant une forme plus pertinente du principe de Pauli tout en conservant l'approximation orbitale (qui implique qu'une fonction d'onde approchée puisse se mettre sous la forme d'un produit de fonctions du type orbitales atomiques). Nous verrons que cette démarche conduit à une description plus fine des niveaux d'énergie d'un système multiélectronique et, par conséquent, à une caractérisation plus précise des différents états.

Forme générale du principe de Pauli

Soit un système constitué de n particules indiscernables. La fonction d'onde décrivant le comportement de ce système, notée $\Psi(1,2,\dots,n_e)$ est telle que $|\Psi|^2$ ne soit pas modifiée si on permute deux quelconques de ces particules (par exemple : $|\Psi(1,2,\dots,n_e)|^2 = |\Psi(2,1,\dots,n_e)|^2$). Il en résulte que Ψ doit être soit symétrique (bosons), soit antisymétrique (fermions) par rapport à toute opération de permutation. Les particules de spin entier sont des bosons ; celles de spin $1/2$, comme les électrons, sont des fermions. D'où l'énoncé du principe de Pauli :

Les fonctions représentant les états d'un système multiélectronique doivent être antisymétriques relativement à la permutation de deux électrons quelconques.

Etat fondamental de l'atome d'hélium. Déterminant de Slater

Dans le cadre de l'approximation monoélectronique (paragraphe 3.5), la configuration électronique de cet état fondamental est du type $(1s)^2$ avec une fonction d'onde approchée

$$\Psi_{mono} = 1s(1)1s(2) \quad (3.25)$$

où $1s(1)$ représente une orbitale de type $1s$ (éventuellement paramétrée par Z^*) appliquée aux variables de position de l'électron 1. Il est bien évident que Ψ_{mono} ne satisfait pas au principe de Pauli sous sa forme la plus générale. En premier lieu, il convient de considérer, non pas de simples orbitales atomiques, mais plutôt des *spinorbitales* qui prennent en compte les deux états de spin représentés par les fonctions α et β . Cela implique qu'au lieu d'une orbitale ($1s$), nous devons faire appel aux deux spinorbitales $(1s)\alpha$ et $(1s)\beta$. On peut noter que la première forme du principe de Pauli implique qu'un électron soit dans l'état de spin α alors que le deuxième soit dans l'état de spin β . Cependant, même si l'on écrit la fonction d'onde (3.25) sous la forme

$$1s(1) \alpha(1) 1s(2) \beta(2),$$

celle-ci ne satisfait toujours pas au principe de Pauli sous sa forme la plus générale. En revanche, si la fonction d'onde approchée est mise sous la forme

$$\Psi = \left(1/\sqrt{2}\right) 1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (3.26)$$

(où $1/\sqrt{2}$ est un facteur de normation), nous pouvons constater que Ψ est bel et bien antisymétrique par rapport à la permutation des électrons 1 et 2. On peut dire que la fonction Ψ_{mono} a été *antisymétrisée*. On peut noter que, si l'on s'en tient à l'hamiltonien (3.16) qui ne comporte aucun opérateur de spin, l'énergie (moyenne) calculée au moyen de Ψ ne diffère pas de celle à laquelle conduit Ψ_{mono} (cette propriété s'étend sans difficulté à toutes les couches complètes). Néanmoins, (3.26) est conforme au principe de Pauli sous sa forme la plus générale et nous devons nous attacher à construire désormais des fonctions d'onde antisymétrisées pour des situations plus complexes où pourraient intervenir certaines modifications échappant à l'approximation monoélectronique. Construire de telles fonctions antisymétrisées est facilitée par la technique du déterminant de Slater exposée ci-dessous.

Soient ϕ_1 la fonction $(1s)\alpha$ et ϕ_2 la fonction $(1s)\beta$. Il apparaît de façon évidente que (3.26) peut être obtenue en développant de déterminant

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (3.27)$$

Un tel calcul, faisant intervenir un *déterminant* dit de *Slater*, peut être généralisé en vue de l'obtention d'une fonction d'onde antisymétrisée correspondant à une configuration électronique quelconque. Soient $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$, les n_e spinorbitales construites à partir des $(n_e/2)$ orbitales associées à la configuration électronique considérée et multipliée par α ou β , pour rendre compte des deux états de spin possibles. Le déterminant

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n_e) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n_e) \\ \vdots & & & \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n_e) \end{vmatrix} \quad (3.28)$$

possède toutes les propriétés d'une fonction d'onde antisymétrisée donc obéissant au principe de Pauli dont l'énoncé est donné ci-dessus. En effet, on sait que la permutation de deux colonnes (ou de deux lignes) d'un déterminant se traduit par un simple changement de signe. Cette permutation de colonnes correspondant à la permutation de deux électrons, il en va de même pour la fonction d'onde obtenue en développant (3.28). Par ailleurs, le développement de ce déterminant conduisant à $n_e!$ termes, et chacun de ces termes étant normés, le

facteur $1/\sqrt{n_e!}$ est tel que la fonction Ψ soit normée. Finalement, comme chaque ϕ_i est associée à un état de l'atome à un électron (i.e. : défini par les quatre nombres quantiques n, ℓ, m, m_s), on retrouve la forme traditionnelle du principe de Pauli selon laquelle deux électrons ne peuvent occuper le même état. Dans ce cas, en effet, deux des lignes du déterminant de Slater seraient identiques et Ψ devient nulle. On pourra utiliser la notation abrégée ci-après :

$$\Psi = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_{n_e}|$$

Configuration $(1s)^1(2s)^1$ de l'atome d'hélium. Etats singulet et triplet

Des atomes d'hélium soumis à une décharge électrique peuvent être amenés dans des états excités. Immédiatement après l'état fondamental (de configuration électronique $(1s)^2$), on peut envisager la configuration $(1s)^1(2s)^1$ et chercher à combien de niveaux d'énergie elle correspond. Pour cela, on construit tous les déterminants de Slater possibles sachant que les fonctions d'onde (approchées) ainsi obtenues doivent décrire le comportement de deux électrons à partir des quatre spinorbitales $(1s)\alpha, (1s)\beta, (2s)\alpha, (2s)\beta$.

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\alpha(1)\alpha(2) \quad (3.29)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\beta(1)\beta(2) \quad (3.30)$$

$$\Psi_3' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(1)\alpha(1)\beta(2) - 2s(1)1s(2)\beta(1)\alpha(2)] \quad (3.31)$$

$$\Psi_4' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [2s(1)1s(2)\alpha(1)\beta(2) - 1s(1)2s(2)\beta(1)\alpha(2)] \quad (3.32)$$

Ces déterminants ont été construits de telle sorte que le produit des orbitales $(1s)$ et $(2s)$ figurent impérativement dans la partie d'espace de la fonction d'onde, en conformité avec la configuration électronique étudiée. Il sera démontré au paragraphe suivant que les fonctions d'onde approchées doivent être fonctions propres de l'opérateur \hat{L}^2 , associé au carré du moment cinétique total. Il se trouve que Ψ_1, Ψ_2 ainsi que la somme et la différence de Ψ_3' et Ψ_4' (affectées d'un nouveau facteur $1/\sqrt{2}$ pour des raisons de normation) satisfont à cette propriété. On retiendra donc les fonctions ci-dessous

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\alpha(1)\alpha(2) \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\beta(1)\beta(2) \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned} \quad (3.33)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} [1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(1)\beta(2)] \quad (3.34)$$

qui se décompose en deux sous-ensembles :

- l'un constitué de trois fonctions (3.33) de même partie d'espace (antisymétrique) et dont la partie de spin est nécessairement symétrique. Ces trois fonctions définissent l'état *triplet*.
- l'autre constitué d'une seule fonction (3.34) dont les parties d'espace et de spin sont respectivement symétrique et antisymétrique. Cette fonction définit l'état *singulet*.

Comme l'hamiltonien (3.16) ne comporte que des variables d'espace, les fonctions (3.33) correspondent à une même valeur de l'énergie, différente de celle associée à la fonction (3.34). Seul le terme de répulsion électronique ($1/r_{12}$ dans (3.16)) contribue à cette différence d'énergie. Il vient :

$$\langle \Psi_4 | \hat{H} | \Psi_4 \rangle - \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \int 1s(1)2s(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) 2s(1)1s(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.35)$$

Cette intégrale porte évidemment sur les six variables d'espace $(r_1, \theta_1, \varphi_1); (r_2, \theta_2, \varphi_2)$ avec $d\tau_1 = r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1$. On peut constater que l'intégrand est presque toujours positif. Un calcul exact montre que (3.35) est effectivement positive et que l'état *triplet* est d'énergie plus basse que l'état *singulet*. On peut remarquer que, dans le cadre de l'approximation monoélectronique, une seule valeur de l'énergie aurait été affectée à la configuration électronique $(1s)^1(2s)^1$ (voir paragraphe 3.6). Cet exemple peut être généralisé à de nombreuses situations (deux électrons venant s'ajouter à un ensemble de couches complètes) pour lesquelles le passage d'un électron dans un état excité (du fait, par exemple, d'une réaction photochimique) implique l'apparition d'un état triplet.

3.8. Classification des états des systèmes multiélectroniques (application aux atomes à plusieurs électrons).

Dès que l'on introduit dans l'hamiltonien des termes de répulsion électronique, il devient impossible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger et, par voie de conséquence, d'accéder de façon précise à la valeur de l'énergie. L'objectif qui est poursuivi ici est néanmoins la caractérisation des différents états d'un système multiélectronique. La démarche qui va être utilisée consiste à contourner la difficulté de caractériser les différents niveaux d'énergie en s'appuyant sur les valeurs propres des opérateurs moment cinétique comme cela a pu être fait à propos de l'atome à un électron. On peut rappeler que les nombres quantiques ℓ, m, m_s proviennent respectivement des valeurs propres des opérateurs \hat{L}^2, \hat{L}_z et \hat{S}_z . On procédera de façon similaire dans le cas d'un système multiélectronique en définissant des opérateurs globaux associés aux moments cinétiques globaux (moment cinétique orbital et moment cinétique de spin) :

$$\hat{L}^2 = \left(\sum_{k=1}^{n_e} \hat{L}_k \right)^2 \quad (3.36)$$

$$\hat{L}_z = \sum_{k=1}^{n_e} \hat{L}_{zk} \quad (3.37)$$

$$\hat{S}^2 = \left(\sum_{k=1}^{n_e} \hat{S}_k \right)^2 \quad (3.38)$$

$$\hat{S}_z = \sum_{k=1}^{n_e} \hat{S}_{zk} \quad (3.39)$$

où les sommations portent sur les n_e électrons constituant le système multiélectronique. Il est démontré dans l'annexe 3.3. que ces opérateurs commutent entre eux et que chacun d'eux commute avec l'hamiltonien total \hat{H} . Par conséquent, cet ensemble d'opérateurs admet le même système de fonctions propres, les valeurs propres des opérateurs \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 , \hat{S}_z permettront de caractériser chaque état du système. Les nombres quantiques correspondant conduisent à la définition des termes spectraux, un concept utilisé en spectroscopie atomique avec pour objectif le dénombrement des niveaux d'énergie, leur hiérarchie et l'existence éventuelle de transitions électroniques.

Fonctions propres communes à \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 et \hat{S}_z . Dégénérescence de l'énergie.

Les valeurs propres de \hat{L}^2 sont nécessairement de la forme $L(L+1)\hbar^2$ (L entier), celles de \hat{L}_z sont alors égales à $M\hbar$ avec $-L \leq M \leq L$. De même, les valeurs propres de \hat{S}^2 sont de la forme $S(S+1)\hbar^2$, celles de \hat{S}_z sont égales à $M_S\hbar$ avec $-S \leq M_S \leq S$. Il va être démontré que l'énergie ne dépend ni de M ni de M_S . Par conséquent, tout couple (L, S) s'accompagne d'une dégénérescence de l'énergie égale à $(2L+1)(2S+1)$.

Pour ce faire, on peut considérer deux fonctions propres communes à \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 et \hat{S}_z qui ne se différencient que par la valeur propre de \hat{L}_z . On notera Ψ_M et Ψ_{M+1} ces deux fonctions en supposant que $\hat{L}_z \Psi_M = M\hbar \Psi_M$ et $\hat{L}_z \Psi_{M+1} = (M+1)\hbar \Psi_{M+1}$. D'après la relation (2.25) :

$$(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\Psi_M \equiv \hat{L}_+\Psi_M = \hbar\sqrt{(L+M+1)(L-M)}\Psi_{M+1}$$

Donc :

$$\langle \Psi_{M+1} | \hat{H} | \Psi_{M+1} \rangle = \frac{1}{\hbar^2} [(L+M+1)(L-M)]^{-1} \langle \hat{L}_+\Psi_M | \hat{H} | \hat{L}_+\Psi_M \rangle \quad (3.40)$$

Comme de façon générale : $\langle \Phi | \hat{L}_+\Psi \rangle = \langle \hat{L}_-\Phi | \Psi \rangle$ (voir problème 2.1) et que \hat{H} commute avec \hat{L}_- (puisque'il commute avec \hat{L}_x et \hat{L}_y), (3.40) peut s'écrire :

$$\langle \Psi_{M+1} | \hat{H} | \Psi_{M+1} \rangle = \frac{1}{\hbar^2} [(L+M+1)(L-M)]^{-1} \langle \Psi_M | \hat{H} \hat{L}_- \hat{L}_+ | \Psi_M \rangle \quad (3.41)$$

et d'après la relation (2.19) :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{M+1} | \hat{H} | \Psi_{M+1} \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} [(L+M+1)(L-M)]^{-1} \langle \Psi_M | \hat{H} (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z) | \Psi_M \rangle \\ &= \frac{1}{\hbar^2} [(L+M+1)(L-M)]^{-1} \langle \Psi_M | \hat{H} | \Psi_M \rangle \hbar^2 [L(L+1) - M^2 - M] \end{aligned} \quad (3.42)$$

Dans (3.42), les deux quantités entre crochets sont identiques et

$$\langle \Psi_{M+1} | \hat{H} | \Psi_{M+1} \rangle = \langle \Psi_M | \hat{H} | \Psi_M \rangle \quad (3.43)$$

On ferait une démonstration analogue pour deux fonctions propres ne différant que par la valeur propre \hat{S}^2 . Il en résulte que l'énergie ne dépend ni de M ni de M_S .

Détermination des valeurs propres de \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 et \hat{S}_z .

Ces valeurs propres sont quantifiées et demeurent inchangées si on fait tendre les termes de répulsion ($1/r_{kl}$) vers zéro. Elles peuvent par conséquent être déterminées à partir de fonctions d'onde qui seraient fonctions propres des opérateurs \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 , \hat{S}_z et \hat{H}_0 où \hat{H}_0 représente la somme des hamiltoniens monoélectroniques :

$$\hat{H}_0 = \sum_k \left(-\frac{1}{2} \Delta_k - \frac{Z}{r_k} \right) = \sum_k \hat{H}_{0k} \quad (3.44)$$

Ces fonctions doivent en outre satisfaire au principe de Pauli. Les fonctions Ψ_i obtenues par le déterminant de Slater (3.28) et symbolisées par $|\phi_1^{(i)} \phi_2^{(i)} \dots \phi_{n_e}^{(i)}|$ satisfont au principe de Pauli et sont fonctions propres de \hat{H}_0 , ϕ_k étant fonction propre de \hat{H}_{0k} . Sont-elles également fonctions propres de \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 et \hat{S}_z ?

La spin orbitale $\phi_j^{(i)}$ est associée à un ensemble de nombres quantiques noté : n_j, ℓ_j, m_j, m_{sj} (fonction d'onde de l'atome à un électron). Par ailleurs, le calcul de $\hat{L}_z \Psi_i$ peut être décomposé selon chacun des termes du déterminant de Slater :

$$(\pm 1) \left(\sum_k \hat{L}_{zk} \right) \left[\prod_{j'} \phi_{j'}^{(i)}(k') \right] \quad (3.45)$$

chaque valeur possible des indices j' et k' n'intervenant qu'une fois et une seule (le facteur \pm provient du développement du déterminant). L'indice k est rencontré une fois et une seule dans le produit $\prod_{j'} \phi_{j'}^{(i)}(k')$ pour

$\phi_j^{(i)}(k)$, ce qui permet d'écrire (3.45) sous la forme :

$$(\pm 1) \left(\sum_k m_j \right) \left[\prod_{j'} \phi_{j'}^{(i)}(k') \right] \quad (3.46)$$

Le même raisonnement s'applique à chacun des termes du déterminant de Slater et :

$$\hat{L}_z \Psi_i = \left(\sum_j m_j \right) \Psi_i \quad (3.47)$$

La fonction Ψ_i obtenue à partir d'un déterminant de Slater est donc fonction propre de \hat{L}_z avec pour valeur propre $M = \sum_j m_j$, les m_j étant les nombres quantiques magnétiques associés aux spinorbitales qui apparaissent

dans le déterminant de Slater considéré.

Un raisonnement similaire s'applique à \hat{S}_z .

$$\hat{S}_z \Psi_i = \left(\sum_j m_{sj} \right) \Psi_i = M_S \Psi_i \quad (3.48)$$

Cependant, les fonctions Ψ_i ne sont pas forcément fonctions propres des \hat{L}^2 et \hat{S}^2 et les fonctions propres Φ_i , communes à \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 , \hat{S}_z et \hat{H}_0 , sont nécessairement des combinaisons linéaires des Ψ_i ne faisant intervenir que les fonctions correspondant au même couple (M, M_S) . Cette propriété provient de (3.47) et (3.48) mais également du fait que les fonctions propres de \hat{H}_0 ne dépendent ni de M , ni de M_S .

On recherchera tout d'abord les fonctions propres des matrices associées à \hat{L}^2 et construites sur le sous-ensemble des $\{\Psi_i\}$ correspondant à un même jeu de valeurs E_0, M, M_S , (E_0 étant une valeur propre de \hat{H}_0). Du fait de la commutation de \hat{L}^2 avec \hat{H}_0 , \hat{L}_z et \hat{S}_z , la matrice associée à \hat{L}^2 se décompose en effet en blocs indépendants, chacun d'eux correspondant à un jeu (E_0, M, M_S) . Soit $\{\Psi'_i\}$ l'ensemble des fonctions propres de l'opérateur \hat{L}^2 qui ne sont pas nécessairement fonctions propres de \hat{S}^2 . Les $\{\Phi_i\}$ seront alors les fonctions propres des matrices associées à \hat{S}^2 construites sur les $\{\Psi'_i\}$ correspondant à un même jeu de valeurs de E_0, L, M, M_S .

Dans la pratique, plutôt que d'écrire intégralement les déterminants de Slater, on établira la liste des combinaisons (m_j, m_{sj}) conduisant à une fonction Ψ_i non nulle (c'est à dire satisfaisant à l'énoncé traditionnel du principe de Pauli). On en déduira les valeurs possibles de M et M_S puis celles de L et S en se référant aux inégalités $-L \leq M \leq L$ et $-S \leq M_S \leq S$. Les niveaux d'énergie (ne dépendant ni de M ni de M_S) seront « étiquetés » par les termes spectraux dont la structure est :

$$2S+1 X$$

$X \equiv S$ pour $L=0$; $X \equiv P$ pour $L=1$; $X \equiv D$ pour $L=2$, etc...

(2S+1) définit la multiplicité du niveau :

$S=0$	$2S+1 = 1$	singulet
$S=1/2$	$2S+1 = 2$	doublet
$S=1$	$2S+1 = 3$	triplet

On rappelle que le degré de dégénérescence d'un niveau d'énergie est égal à $(2S+1)(2L+1)$.

On peut également remarquer que les couches complètes n'interviennent pas lors de la détermination des termes spectraux puisque leur contribution à M et M_S est nulle. Les considérations précédentes conduisent à une méthode très simple pour déterminer les termes spectraux associés à une configuration électronique donnée. Cette procédure est illustrée par les deux exemples ci-dessous.

Exemple 1 : configuration $(1s)^2$ de l'atome d'hélium

m_1	m_{s_1}	m_2	m_{s_2}	M	M_S
0	1/2	0	-1/2	0	0

Il en résulte que $L=0$ et $S=0$ et on a affaire à un terme 1S .

Exemple 2 : configuration $(1s)^1(2s)^1$ de l'atome d'hélium

m_1	m_{s_1}	m_2	m_{s_2}	M	M_S
0	1/2	0	1/2	0	1
0	1/2	0	-1/2	0	0
0	-1/2	0	1/2	0	0
0	-1/2	0	-1/2	0	-1

Il est évident que $L=0$ comme M_S est compris entre -1 et +1, on peut déjà retenir 1 comme valeur possible de S , ce qui conduit à 3 valeurs de M_S : 1, 0, -1. Il restera une valeur de M_S non utilisée, $M_S=0$, qui ne peut être associée qu'à $S=0$.

Finalement, on trouve deux termes spectraux : 3S et 1S .

Intervention du couplage spin-orbite et hiérarchie des niveaux d'énergie

Les opérateurs \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 et \hat{S}_z ne commutent plus avec l'hamiltonien, celui-ci comportant l'interaction entre moment cinétique orbital et moment cinétique de spin, qui est supposée de la forme $A\hat{L}\hat{S}$ (voir problème 3.3.).

En revanche \hat{J} étant défini par $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$, \hat{J}^2 et \hat{J}_z commutent avec l'hamiltonien. On considérera néanmoins le couplage spin-orbite comme une perturbation, i.e. qui ne modifie pas la caractérisation des états mais qui est susceptible de lever la *dégénérescence des niveaux* (ceci est parfaitement justifié dans le cas des atomes légers : couplage $L-S$ ou de Russell-Saunders). Comme $A\hat{L}\hat{S}$ peut également se mettre sous la forme :

$$A\hat{L}\hat{S} = \frac{A}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \quad (3.49)$$

La modification d'énergie peut être évaluée par (voir Annexe 1.1.) :

$$\Delta E = \langle \Phi_{LS} | \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 | \Phi_{LS} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} A[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (3.50)$$

où Φ_{LS} est une fonction d'onde approchée associée au couple de valeur L et S (obtenue par les méthodes décrites plus haut) et où $J(J+1)\hbar^2$ est une valeur propre de \hat{J}^2 , J pouvant prendre les valeurs entières (ou demi-entières) comprises entre $(L+S)$ et $|L-S|$ (variant par pas de une unité entre ces deux valeurs extrêmes). Il y aura donc levée de dégénérescence en fonction de la valeur de J . C'est la raison pour laquelle les termes spectraux seront notés : $^{2S+1}X_J$.

La dégénérescence des niveaux d'énergie, définis par l'ensemble (J, L, S) est de $(2J+1)$ et l'écart entre deux niveaux consécutifs est égal à $AJ\hbar^2$ (intervalles de Landé).

La hiérarchie des niveaux se déduit des trois règles de Hund :

- 1) La plus grande stabilité correspond à la plus grande multiplicité (l'énergie croît lorsque S décroît).
- 2) Pour une même valeur de S , l'énergie croît lorsque L décroît.

3) Pour une même valeur de S et L , l'énergie décroît lorsque J décroît si la sous-couche considérée est moins qu'à moitié remplie. Dans le cas contraire, la stabilité augmente avec la valeur de J .

Les deux premières règles ont pour origine la répulsion entre électrons. Une justification de la règle (1), dans un cas particulier, a été donnée lors du calcul de l'intégrale (3.35). La règle (2) peut se comprendre intuitivement en considérant que plus le moment cinétique est important, plus les électrons tendent à se déplacer par rapport au noyau selon la même direction, ce qui contribue à diminuer leur répulsion (cf. : des particules se déplaçant au hasard sur un plan auront plus de chance de se rencontrer que si elles sont astreintes à se déplacer selon des directions parallèles). La troisième règle se réfère exclusivement au couplage spin-orbite et peut être justifiée en considérant le signe de A (dans l'expression (3.50)).

Exercice 3.8 : Reprendre les résultats du problème 3.3 (couplage LS dans l'atome à un électron). Calculer les deux valeurs possibles de J (donner les termes spectraux correspondant) et montrer qu'elles sont associées aux deux valeurs de l'énergie (2^{ème} question du problème 3.3). Pourquoi leur ordre de dégénérescence est-il également indiqué par le nombre de valeurs propres de J_z ?

Problème 3.5. L'atome de carbone dans son état fondamental

La configuration électronique du carbone dans son état fondamental est $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Les couches $(1s)$ et $(2s)$ étant complètes, on ne se préoccupera, en vue de déterminer les termes spectraux, que des spinorbitales $2p$.

1) Etablir le tableau de toutes les valeurs possibles de $m_1, m_{s_1}, m_2, m_{s_2}$, chaque jeu étant construit à partir de deux spinorbitales $2p$ et correspondant à un déterminant de Slater non nul. En déduire les termes spectraux et la hiérarchie des niveaux d'énergie qui leur sont associés.

2) A partir de ces déterminants de Slater, établir les fonctions d'onde à l'ordre zéro qui sont fonctions propres communes à $\hat{H}_0, \hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{L}^2$ et \hat{S}^2 . Dans ce but, on se souviendra que les déterminants de Slater issus du tableau établi en (1) sont fonctions propres de \hat{H}_0, \hat{L}_z et \hat{S}_z . On devra donc rechercher des combinaisons linéaires associées à un même jeu de valeurs M et M_S .

Annexe 3.1 : Calcul de $\langle V \rangle = \left\langle 1s(1)1s(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s(1)1s(2) \right\rangle$ dans le cas de l'atome d'hélium

En explicitant la forme des orbitales 1s, il vient

$$\langle V \rangle = \left(Z^6 / \pi^2 \right) \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{1}{r_{12}} \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2 r_1^2 r_2^2 e^{-2Zr_1} e^{-2Zr_2} dr_1 dr_2$$

La quantité $1/r_{12}$ dépendant *inter alia* des angles θ_1 , θ_2 , φ_1 et φ_2 peut être décomposée sur la base constituée de tous les produits possibles $Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2)$:

$$1/r_{12} = \sum_{\ell_1, \ell_2, m_1, m_2} a_{\ell_1, \ell_2, m_1, m_2}(r_1, r_2) Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2)$$

D'autre part, $\sqrt{4\pi} Y_0^0 \equiv 1$, ce qui permet de faire intervenir les harmoniques sphériques $Y_0^0(\theta_1, \varphi_1)$ et $Y_0^0(\theta_2, \varphi_2)$ dans $\langle V \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle V \rangle = \frac{4Z^6}{\pi} \sum_{\ell_1, \ell_2, m_1, m_2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_0^0(\theta_1, \varphi_1) Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \\ \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_0^0(\theta_2, \varphi_2) Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2 \\ \int_0^\infty \int_0^\infty a_{\ell_1, \ell_2, m_1, m_2}(r_1, r_2) r_1^2 e^{-2Zr_1} r_2^2 e^{-2Zr_2} dr_1 dr_2 \end{aligned}$$

Grâce aux propriétés d'orthonormation des harmoniques sphériques, $\langle V \rangle$ se simplifie en :

$$\langle V \rangle = \frac{4Z^6}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty a_{0,0,0,0}(r_1, r_2) r_1^2 e^{-2Zr_1} r_2^2 e^{-2Zr_2} dr_1 dr_2$$

$1/r_{12}$ peut également s'écrire : $1/r_{12} = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \alpha)^{-1/2}$, où α est l'angle entre les deux rayons-vecteurs \vec{r}_1 et \vec{r}_2 . Or $a_{0,0,0,0}$ peut être considéré comme le terme à l'ordre zéro (le premier terme) d'un développement de $1/r_{12}$ par rapport à r_1 et/ou à r_2 (toutefois multiplié par 4π puisque $1/4\pi \equiv Y_0^0(\theta_1, \varphi_1) Y_0^0(\theta_2, \varphi_2)$). Par conséquent :

$$a_{0,0,0,0}(r_1, r_2) = \begin{cases} 4\pi / r_1 & \text{si } r_1 > r_2 \\ 4\pi / r_2 & \text{si } r_2 > r_1 \end{cases}$$

ce qui conduit à décomposer $\langle V \rangle$ comme suit :

$$\begin{aligned} \langle V \rangle = 16Z^6 \left\{ \int_0^\infty r_1 e^{-2Zr_1} \left[\int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2Zr_2} dr_2 \right] dr_1 \right. \\ \left. + \int_0^\infty r_1^2 e^{-2Zr_1} \left[\int_{r_1}^\infty r_2 e^{-2Zr_2} dr_2 \right] dr_1 \right\} \end{aligned}$$

Les intégrales ci-dessus se calculent par parties, ou bien sont des intégrales eulériennes, et on aboutit finalement à

$$\langle V \rangle = \frac{5}{8} Z$$

Annexe 3.2 La méthode variationnelle

Soit une fonction d'onde Ψ quelconque, normée, et soit E_0 la valeur propre la plus basse de l'opérateur hamiltonien \hat{H} , alors la valeur moyenne de l'énergie pour un état défini par Ψ obéit à l'inégalité : $\langle E \rangle_\Psi = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0$.

Si Ψ constitue une approximation de la fonction d'onde de l'état fondamental et si Ψ dépend de un (ou plusieurs) paramètre(s), la valeur optimale de ce(s) paramètre(s) est donc obtenue en cherchant le minimum de $\langle E \rangle_\Psi$, c'est-à-dire en annulant la dérivée partielle de $\langle E \rangle_\Psi$ par rapport à ce(s) paramètre(s).

La propriété ci-dessus se démontre aisément en décomposant Ψ sur la base $\{\phi_i\}$ des fonctions propres de \hat{H} :

$$\Psi = \sum_{i=0}^n c_i \phi_i \quad (\text{avec } \hat{H} \phi_i = E_i \phi_i) :$$

$$\langle \Psi | \hat{H} - E_0 \hat{I} | \Psi \rangle = \langle E \rangle_\Psi - E_0$$

où \hat{I} est l'opérateur identité. Cette dernière relation peut encore s'écrire

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} - E_0 \hat{I} | \Psi \rangle &= \left\langle \sum_{i=0}^n c_i \phi_i \left| \hat{H} - E_0 \hat{I} \right| \sum_{j=0}^n c_j \phi_j \right\rangle \\ &= \sum_{i=0}^n |c_i|^2 (E_i - E_0) \end{aligned}$$

Comme par hypothèse $E_i \geq E_0$, on aboutit bien à l'inégalité $\langle E \rangle_\Psi \geq E_0$.

Annexe 3.3 : Commutation des opérateurs \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{L}_z et \hat{S}_z d'un système multiélectronique

Si on fait abstraction du couplage spin-orbite, l'hamiltonien du système est de la forme :

$$\hat{H} = \sum_k \left(-\frac{1}{2} \hat{\Delta}_k - \frac{Z}{r_k} \right) + \sum_{k < l} \frac{1}{r_{kl}}$$

Compte tenu des expressions (2.12) et (2.9) :

$$\hat{\Delta}_k = \frac{1}{r_k^2} \frac{\partial}{\partial r_k} \left(r_k \frac{\partial^2}{\partial r_k^2} \right) + \frac{1}{r_k^2} \hat{A}_k \quad \text{et} \quad \hat{L}_k^2 = -\hbar^2 \hat{A}_k$$

\hat{H} peut s'écrire :

$$\hat{H} = \sum_k \left(\hat{F}(r_k) + \frac{1}{2\hbar^2 r_k^2} \hat{L}_k^2 \right) + \sum_{k < l} \frac{1}{r_{kl}}$$

Il est évident que les opérateurs globaux \hat{S}_z et \hat{S}^2 commutent avec \hat{H} puisque ce dernier ne comporte aucun opérateur de spin. Le cas de \hat{L}_z (opérateur global) est moins immédiat. Si on l'écrit sous la forme (voir l'expression (2.5))

$$\hat{L}_z = \sum_k \hat{L}_{zk} = \sum_k \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi_k}$$

et si on tient compte du fait que \hat{L}_{zk} commute avec chacun des termes de la partie monoélectronique de l'hamiltonien. Il suffit de se préoccuper des commutateurs du type :

$$\left[\hat{L}_{zk} + \hat{L}_{zl}, \frac{1}{r_{kl}} \right]$$

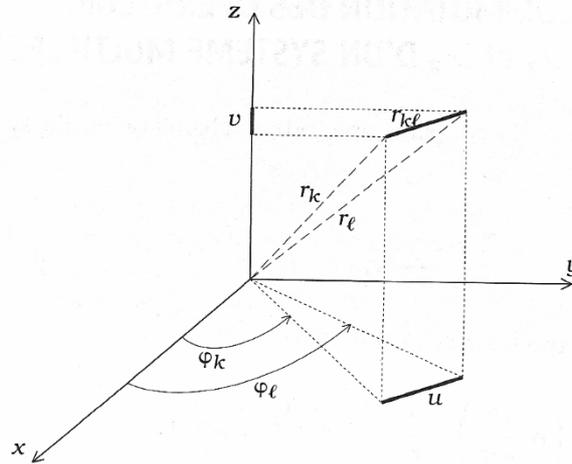


Figure 3.16

Or $r_{kl}^2 = u^2 + v^2$ (figure 3.16); dans \hat{L}_{zk} et \hat{L}_{zl} n'interviennent que les dérivées par rapport à φ_k et φ_l . Comme v n'en dépend pas, il suffit de considérer u qui est en fait une fonction de $(\varphi_k - \varphi_l)$. Par conséquent, on pourra

écrire : $\frac{1}{r_{kl}} = g(\varphi_k - \varphi_l)$ et

$$\left[\hat{L}_{zk} + \hat{L}_{zl}, \frac{1}{r_{kl}} \right] = \frac{\hbar}{i} \left[\frac{\partial}{\partial \varphi_k} + \frac{\partial}{\partial \varphi_l}, g(\varphi_k - \varphi_l) \right] = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial g}{\partial (\varphi_k - \varphi_l)} - \frac{\partial g}{\partial (\varphi_k - \varphi_l)} \right) = 0$$

Par conséquent, $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$. Comme aucune direction n'est privilégiée, l'hamiltonien commute également avec

\hat{L}_x^2 , \hat{L}_y^2 , \hat{L}_z^2 et, par conséquent, avec \hat{L}^2 .

Solution des exercices et problèmes du chapitre 3

Exercice 3.1. La seule difficulté concerne le Laplacien. Si x' est exprimé en unités atomiques, on peut écrire $x'=x/a_0$

$$\text{et } \frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{\partial x'}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial x'}, \text{ d'où } \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \left(1/a_0^2 \right) \frac{\partial^2}{\partial x'^2}$$

Exercice 3.2. $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$ (propriété générale des opérateurs moment cinétique). L'expression de l'hamiltonien (entre accolades dans (3.3)) ne comporte que des termes dépendant de r ou de \hat{L}^2 . Comme \hat{L}_z et \hat{L}^2 ne dépendent que des variables angulaires, ils commutent avec \hat{H} .

Exercice 3.3.

$$1) I_\alpha = \int_0^\infty \rho^\alpha e^{-\lambda \rho} d\rho \text{ et } \frac{dI_\alpha}{d\lambda} = -\int_0^\infty \rho^{\alpha+1} e^{-\lambda \rho} d\rho = -I_{\alpha+1}. \text{ Or } I_0 = \int_0^\infty e^{-\lambda \rho} d\rho = \frac{1}{\lambda}$$

$$\text{d'où } I_1 = -\frac{dI_0}{d\lambda} = \frac{1}{\lambda^2}; I_2 = -\frac{dI_1}{d\lambda} = \frac{2}{\lambda^3}; I_3 = -\frac{dI_2}{d\lambda} = \frac{2.3}{\lambda^4} \text{ et qui conduit au résultat donné dans (3.9).}$$

$$2) N_{1,0}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2Zr} dr = 1 \text{ d'où } N_{1,0} = 2Z^{3/2}$$

$$N_{2,0}^2 \int_0^\infty (4r^2 - 4Zr^3 + Z^2 r^4) e^{-Zr} dr = 1 \text{ d'où } N_{2,0} = \frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{2}}$$

Exercice 3.4.

$$\text{On s'aperçoit que (1) } (2p_x) = f(r) \sin \theta \cos \varphi, (2p_y) = f(r) \sin \theta \sin \varphi, (2p_z) = f(r) \cos \theta$$

$$\text{avec } f(r) = \frac{Z^{5/2}}{4\sqrt{2\pi}} r e^{-Zr/2} \text{ et (2) } (3d_{xy}) = g(r) \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi, (3d_{xz}) = g(r) \sin \theta \cos \theta \cos \varphi,$$

$$(3d_{yz}) = g(r) \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \text{ avec } g(r) = \frac{1}{81} \sqrt{\frac{2}{\pi}} Z^{7/2} r^2 e^{-Zr/3}$$

Ces propriétés s'étendent sans difficulté à toutes les orbitales de type p et d quelle que soit la valeur de n .

$$\text{On constate également que } d_{x^2-y^2} \propto \sin^2 \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) \text{ alors que } d_{z^2} \propto (3 \cos^2 \theta - 1).$$

Exercice 3.5.

$$\text{De façon générale } \langle r \rangle = \int_0^\infty r^3 R_{n,\ell}^2(r) dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \int_0^\infty r^3 R_{n,\ell}^2(r) dr \text{ puisque les harmoniques}$$

sphériques sont normées. En utilisant (3.6) et la formule générale des intégrales eulériennes, on trouve

$$\langle r \rangle_{1s} = 1,5 \text{ u.a.}, \langle r \rangle_{2s} = 6 \text{ u.a.}, \langle r \rangle_{2p} = 5 \text{ u.a.}, \langle r \rangle_{3d} = 10,5 \text{ u.a.}$$

Problème 3.1.

$$1) \hat{H} = \hat{H}_0 - \gamma_L B \hat{L}_z - \gamma_S B \hat{S}_z \text{ où } \hat{H}_0 \text{ est l'hamiltonien classique de l'électron dans l'atome à un électron (}$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r} \text{ en u.a.)}$$

2) $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ et $\eta(m_s)$ étant respectivement fonctions propres de \hat{L}_z et \hat{S}_z , $\psi_{n,\ell,m,m_s} = R_{n,\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)\eta(m_s)$ est

encore fonction propre de \hat{H} avec comme valeur propre $E_{n,m,m_s} = -\frac{E_0 Z^2}{n^2} + \mu_B B(m + 2m_s)$

3) et 4) schéma ci-dessous (figure 3.17)

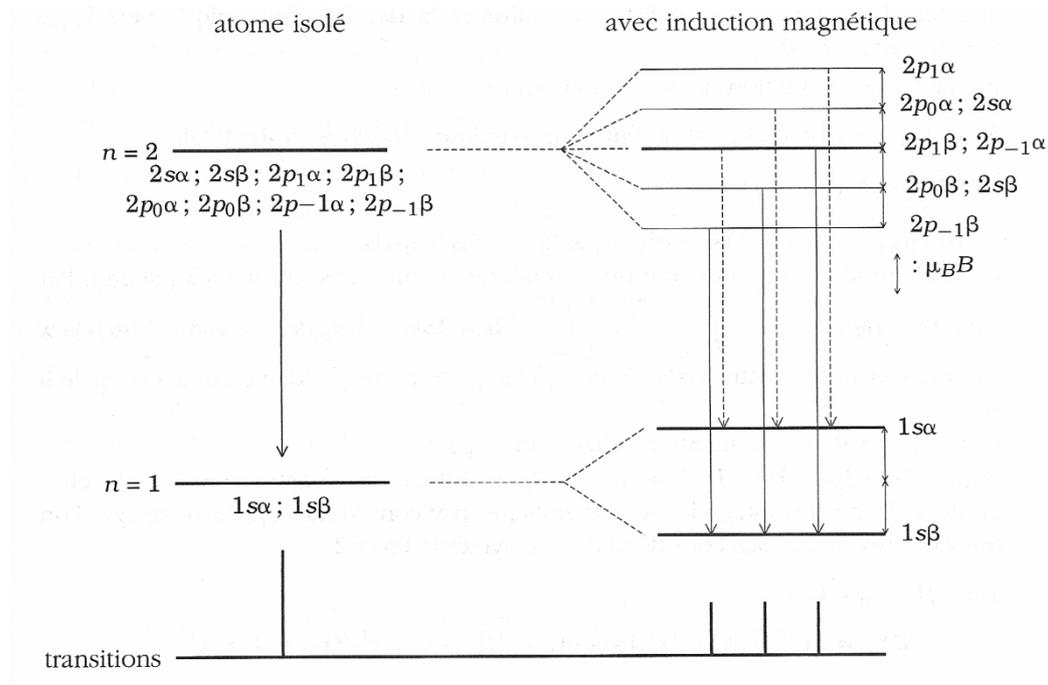


Figure 3.17

Problème 3.2.

1)

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}; \vec{\mu} = -e \begin{cases} r \sin \theta \cos \varphi \\ r \sin \theta \sin \varphi \\ r \cos \theta \end{cases}; \hat{H} = \hat{H}_0 - ke \mathcal{E} r \cos \theta$$

2) (1s) est de symétrie sphérique; la fonction d'onde approchée doit être de symétrie cylindrique par rapport à z (figure 3.18).

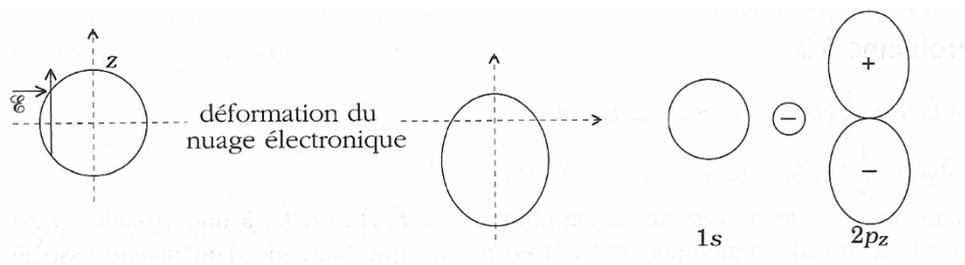


Figure 3.18

On peut donc choisir une combinaison linéaire de (1s) et (2pz), cette dernière étant affectée du signe moins de façon à renforcer la densité électronique vers les z négatifs donc $c < 0$.

$c' = \sqrt{1 - c^2}$: condition de normation pour ψ .

3) a) $\langle \mu_x \rangle \propto \langle 1s | x | 1s \rangle = 0$ du fait de la symétrie sphérique de l'orbitale s.

donc $\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = \langle \mu_z \rangle = 0$

b) $\langle \mu_x \rangle \propto c'^2 \langle 1s | x | 1s \rangle + c^2 \langle 2p_z | x | 2p_z \rangle + 2cc' \langle 2p_z | x | 1s \rangle$

Ces trois produits scalaires sont nuls du fait de la parité des fonctions à intégrer. Par exemple,

$\langle 2p_z | x | 1s \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} (2p_z)(1s) dx \right] dy dz$ comme $(2p_z)(1s)x$ est une fonction impaire vis à vis de x , l'intégrale correspondante sur x est égale à zéro.

Donc $\langle \mu_x \rangle = 0$ avec le même résultat pour $\langle \mu_y \rangle$.

$\langle \mu_z \rangle = 2cc' \langle 2p_z | z | 1s \rangle$. Il s'avère que $(2p_z)z(1s)$ est une fonction paire en x , en y ou en z . Donc son intégrale est non nulle, et par conséquent $\langle \mu_z \rangle \neq 0$, ce que l'on pouvait prévoir par des considérations de symétrie (voir 2).

4) a) $\hat{H} = \hat{H}_0 - ke \mathcal{E} z$

$\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle c'(1s) + c(2p_z) | \hat{H}_0 - ke \mathcal{E} z | \hat{H}_0 - ke \mathcal{E} z \rangle = c'^2 \langle 1s | \hat{H}_0 | 1s \rangle - ke c'^2 \mathcal{E} \langle 1s | z | 1s \rangle + cc' \langle 1s | \hat{H}_0 | 2p_z \rangle - ke \mathcal{E} cc' \langle 1s | z | 2p_z \rangle + cc' \langle 2p_z | \hat{H}_0 | 1s \rangle - ke \mathcal{E} cc' \langle 2p_z | z | 1s \rangle + c^2 \langle 2p_z | \hat{H}_0 | 2p_z \rangle - ke \mathcal{E} c^2 \langle 2p_z | z | 2p_z \rangle$

$\langle E \rangle = c'^2 \left(-\frac{1}{2} \right) - ke \mathcal{E} cc' A + c^2 \left(-\frac{1}{8} \right)$

b) $\langle E \rangle \approx -\left(\frac{1}{2} \right) - 2ke \mathcal{E} Ac - c^2 \left(\frac{1}{8} \right)$

$\frac{d\langle E \rangle}{dc} = 0$ d'où $-2ke \mathcal{E} A - \left(\frac{c}{4} \right) = 0$ et $c = -8keA \mathcal{E}$

c) $\langle \mu_z \rangle \approx -16ke^2 A^2 \mathcal{E}$

Problème 3.3.

$$1) \quad \hat{L}_x \hat{S}_x = \frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_+ + \hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+ + \hat{L}_- \hat{S}_-)$$

$$\hat{L}_y \hat{S}_y = -\frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_+ - \hat{L}_+ \hat{S}_- - \hat{L}_- \hat{S}_+ + \hat{L}_- \hat{S}_-)$$

Dans tous les cas, le résultat de l'application de \hat{L}_z , \hat{L}_+ ou \hat{L}_- à une orbitale (s) est une fonction identiquement nulle. Il en résulte que l'énergie d'un niveau associé à une orbitale (s) n'est pas modifiée au premier ordre et que les orbitales (s) sont fonctions d'onde à l'ordre zéro. Par exemple, le niveau correspondant à $n=1$ est dégénéré d'ordre 2 (puisqu'il correspond aux spinorbitales $(1s)\alpha$ et $(1s)\beta$). La matrice (2,2) qui doit être construite pour effectuer un calcul de perturbation (voir annexe 1.1) est identiquement nulle. Elle est donc (trivialement) diagonale. Il s'ensuit que ses deux valeurs propres sont nulles et que les fonctions $(1s)\alpha$ et $(1s)\beta$ sont fonctions propres donc fonctions d'onde à l'ordre zéro.

2) Le niveau d'énergie $n=2$ est dégénéré d'ordre 8 avec, en plus des fonctions $\phi_1 \dots \phi_6$, les deux spinorbitales $(1s)\alpha$ et $(1s)\beta$. La matrice (8,8) nécessaire à un calcul de perturbation au premier ordre se scinde en deux blocs indépendants :

- un bloc (6,6) construit sur les fonctions $\phi_1 \dots \phi_6$ (voir ci-dessous)

- un bloc (2,2) construit sur $(2s)\alpha$, $(2s)\beta$, identiquement nul. (Les éléments hors-diagonaux connectant ces deux blocs sont évidemment tous nuls ; voir (1)). Il s'ensuit que l'énergie associée à $(2s)\alpha$, $(2s)\beta$ n'est pas modifiée et que ces spinorbitales conviennent comme fonctions d'onde à l'ordre zéro.

a) Il reste à construire une matrice (6,6) sur la base $\phi_1 \dots \phi_6$. Chaque élément de cette matrice est de la forme

$$V_{ij} = a \int_0^\infty R_{2,1}^2(r) \left(\frac{1}{r^3} \right) r^2 dr \left\langle Y_1^{m_i}(\theta, \varphi) \eta_i \left| \hat{L} \hat{S} \right| Y_1^{m_j}(\theta, \varphi) \eta_j \right\rangle$$

où $Y_1^{m_i}$ est l'harmonique sphérique intervenant dans ϕ_i et où η_i représente α ou β (fonction de spin de ϕ_i). On obtient la matrice ci-dessous

$$A' = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.51)$$

b) La recherche des valeurs propres de cette matrice conduit à une équation séculaire du sixième degré : (en unité de A')

$$(1 - \lambda)^2 (\lambda^2 + \lambda - 2)^2 = 0$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$(1 - \lambda)^2 [\lambda(\lambda + 2) - (\lambda + 2)]^2 = 0$$

ce qui se traduit par une levée partielle de dégénérescence puisque la valeur propre $\lambda=1$ est de multiplicité 4 et que la valeur propre $\lambda = -2$ est double. Les fonctions d'onde à l'ordre zéro sont rassemblées ci-dessous :

$\lambda = 1$	$\lambda = -2$
ϕ_1	
ϕ_6	$(\phi_3 - \sqrt{2}\phi_2)/\sqrt{3}$
$(\phi_2 + \sqrt{2}\phi_3)/\sqrt{3}$	$(\phi_4 - \sqrt{2}\phi_5)/\sqrt{3}$
$(\phi_5 + \sqrt{2}\phi_4)/\sqrt{3}$	

Tableau 3.1

3) Une induction magnétique, dirigée selon Oz , lève partiellement la dégénérescence sans que l'on fasse intervenir le couplage LS (voir problème 3.1). $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_6$ sont encore fonctions propres de l'hamiltonien comportant les termes Zeeman $-B_0(\gamma_L \hat{L}_z + \gamma_S \hat{S}_z)$. Les valeurs de l'énergie deviennent avec μ_B défini dans le problème 3.1

$$\begin{aligned} \phi_1 &\rightarrow E_p + 2\mu_B B \\ \phi_2 &\rightarrow E_p \\ \phi_3 &\rightarrow E_p + \mu_B B \\ \phi_4 &\rightarrow E_p - \mu_B B \\ \phi_5 &\rightarrow E_p \\ \phi_6 &\rightarrow E_p - 2\mu_B B \end{aligned}$$

E_p étant l'énergie du niveau p en l'absence d'induction magnétique.

Un calcul de perturbation, analogue au précédent, peut alors être mis en œuvre pour tenir compte du couplage L,S . Il ne subsiste plus qu'une dégénérescence d'ordre deux (ϕ_2, ϕ_5) et il se trouve que $V_{25} = 0$. Les spinorbitales ($\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5, \phi_6$) conviennent donc comme fonction d'onde à l'ordre zéro ; les valeurs de l'énergie corrigées au premier ordre sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

fonctions	énergies
ϕ_1	$E_p + 2\mu_B B + A'$
ϕ_2	$E_p - A'$
ϕ_3	$E_p + \mu_B B$
ϕ_4	$E_p - \mu_B B$
ϕ_5	$E_p - A'$
ϕ_6	$E_p - 2\mu_B B + A'$

Tableau 3.2

Exercice 3.6.

1)

$$\langle E(Z^*) \rangle = -Z^{*2} + (Z^* - Z) \left[\langle 1s^*(1)1s^*(2) | 1/r_1 | 1s^*(1)1s^*(2) \rangle + \langle 1s^*(1)1s^*(2) | 1/r_2 | 1s^*(1)1s^*(2) \rangle \right] + \langle 1s^*(1)1s^*(2) | 1/r_{12} | 1s^*(1)1s^*(2) \rangle$$

Les deux produits scalaires dans le crochet sont égaux. En effet, puisque les variables sont séparables,

$$\langle 1s^*(1)1s^*(2) | (1/r_1) | 1s^*(1)1s^*(2) \rangle = \langle 1s^*(1) | (1/r_1) | 1s^*(1) \rangle \langle 1s^*(2) | 1s^*(2) \rangle = \langle 1/r \rangle_{(1s^*)}$$

Quant au dernier produit scalaire, il s'agit simplement de $\langle V(Z^*) \rangle = (5/8)Z^*$

2) Le facteur $(1/\sqrt{4\pi})$ dans $1s^*$ représente la partie angulaire qui est normée. Il suffit donc de considérer l'intégrale

$$\text{en } r : \langle 1/r \rangle_{1s^*} = 4(Z^*)^3 \int_0^\infty r e^{-2Z^*r} dr = Z^* \quad (\text{voir (3.9)}).$$

$$\text{D'où } \langle E(Z^*) \rangle = -Z^{*2} + 2Z^*(Z^* - Z) + (5/8)Z^*$$

Exercice 3.7.

Configuration électronique du sodium : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$

$$I(Na) = E(Na^+) - E(Na) = E(3s \text{ dans } Na) ; Z^*(3s) = 11 - 8,0,85 - 2 = 2,2$$

$$\text{d'où } I(Na) = -(1/2)(2,2/3)^2 = 0,27 \text{ u.a.} = 7,34 \text{ e.v.}$$

Configuration électronique du chlore : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$

$$I(Cl) = E[(3p)^4] - E[(3p)^5]. \text{ Soit } E_{\text{int}} \text{ l'énergie électronique de la configuration } (1s)^2(2s)^2(2p)^6$$

$$E[(3p)^4] = E_{\text{int}} + 6(1/2)(-Z_4^{*2}/9) = E_{\text{int}} - 13,86$$

avec : $Z_4^* = 17 - 5(0,35) - 8(0,85) - 2$

$$E[(3p)^5] = E_{\text{int}} + 7(1/2) \left(-Z_5^{*2} / 9 \right) = E_{\text{int}} - 14,47$$

avec : $Z_5^* = 17 - 6(0,35) - 8(0,85) - 2$

$$I(Cl) = 0,61 \text{ u.a.} = 16,6 \text{ e.v}$$

Il est donc, comme prévu, plus facile d'obtenir Na^+ que Cl^+ .

Problème 3.4

1) Configuration électronique de l'argent :

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^6 (4d)^{10} (5s)^1$$

Pour toutes les couches saturées, le spin électronique global est nul. L'électron périphérique de l'atome d'argent est un seul électron s comme pour l'atome à un électron.

2) $\vec{F}d\vec{\ell} = -dV = \mu_z dB$

$$F_x dx + F_y dy + F_z dz = \mu_z G dz, \text{ d'où } F_x = F_y = 0 \text{ et } F_z = \mu_z G$$

3) Compte tenu des deux états possibles de spin $F_z = \pm G \gamma_s (\hbar/2)$, d'où les deux faisceaux correspondant aux deux forces de signe opposé.

Exercice 3.8

$J=L+S$ à $|L-S|$: 2 valeurs possibles $J=3/2$ et $J=1/2$.

$J=3/2$ correspond à la valeur propre $\lambda = 1$ (voir problème 3.3) dégénérée d'ordre 4 (ordre de dégénérescence : $(2J+1)$). Terme spectral : $^2P_{3/2}$.

$J=1/2$ correspond à la valeur propre $\lambda = -2$ dégénérée d'ordre 2. Terme spectral : $^2P_{1/2}$.

La hiérarchie des niveaux d'énergie est conforme aux règles de Hund.

Problème 3.5

1)

n°	m_l	m_{s_1}	m_2	m_{s_2}	M	M_S
1	1	1/2	1	-1/2	2	0
2	1	1/2	0	1/2	1	1
3	1	1/2	0	-1/2	1	0
4	1	-1/2	0	1/2	1	0
5	1	-1/2	0	-1/2	1	-1
6	1	1/2	1	1/2	0	1
7	1	1/2	-1	-1/2	0	0
8	1	-1/2	-1	1/2	0	0
9	1	-1/2	-1	-1/2	0	-1
10	0	1/2	0	-1/2	0	0
11	0	1/2	-1	1/2	-1	1
12	0	1/2	-1	-1/2	-1	0

13	0	-1/2	-1	1/2	-1	0
14	0	-1/2	-1	-1/2	-1	-1
15	-1	1/2	-1	-1/2	-2	0

Tableau 3.3

Les 15 fonctions obtenues à partir des déterminants de Slater, issues de chacune des lignes de ce tableau, sont fonctions propres de \hat{L}_z et \hat{S}_z , avec pour valeurs propres $M\hbar$ et $M_S\hbar$.

On remarque que les valeurs maxima de M et M_S sont 2 et 1 respectivement mais qu'à $M=2$ est associé $M_S=0$ (fonction n°1). On en déduit immédiatement l'existence d'un terme 1D , qui correspond à 5 fonctions. La fonction n°2 ($M=1$; $M_S=1$) implique un terme 3P , qui correspond à 9 fonctions. Il reste donc à trouver le jeu de valeurs de M et de M_S inutilisé par les termes 1D et 3P . Ces derniers font intervenir les couples (M, M_S) suivants : (2,0) ; (1,0) ; (0,0) ; (-1,0) ; (-2,0) pour 1D et (1,1) ; (1,0) ; (1,-1) ; (0,1) ; (0,0) (0,-1) ; (-1,1) ; (-1,0) ; (-1,-1) pour 3P . Après leur élimination du tableau ci-dessus, il ne reste qu'un jeu de valeurs ($M=0, M_S=0$) correspondant à 1 terme 1S , ce qui était évident a priori puisque 1S est le seul terme correspondant à une fonction unique.

La mise en pratique des règles de Hund conduit, pour l'atome de carbone, à la hiérarchie des niveaux indiqués ci-dessous (figure 3.19).

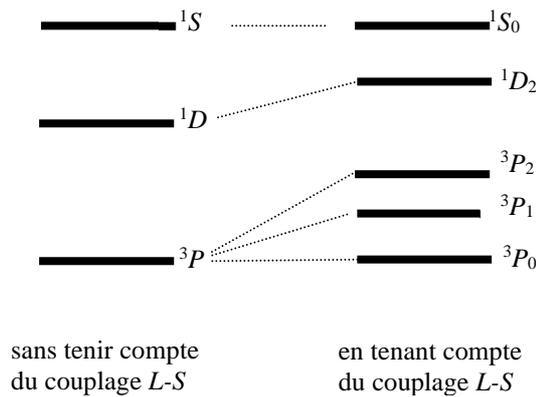


Figure 3.19

Les fonctions propres communes à $\hat{H}_0, \hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{L}^2$ et \hat{S}^2 , fonctions d'onde à l'ordre zéro, sont obtenues à partir des déterminants de Slater en recherchant les fonctions propres des sous-matrices associées à \hat{L}^2 et \hat{S}^2 construites sur les déterminants de Slater correspondant à un même jeu de valeurs de M et de M_S .

2) De façon à limiter les diagonalisations de matrices, on remarque (en se fondant sur l'étude de l'atome d'hélium dans la configuration $(1s)^1(2s)^1$) que \hat{S}^2 a pour fonctions propres $\alpha(1)\beta(2), \beta(1)\beta(2), \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$ associée à la même valeur propre $2\hbar^2$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ associée à la valeur propre 0. Chaque fois que

ces fonctions de spin ne figurent pas dans les déterminants de Slater issus du tableau ci-dessus (dénotés Ψ_i ci-après), on essaiera de les construire à l'aide de combinaisons linéaires de fonctions correspondant au même couple de valeur (M, M_S) . On aboutit ainsi à un ensemble de fonctions propres $\{\Psi_i\}$ communes à \hat{L}_z, \hat{S}_z et \hat{S}^2 :

$$\begin{aligned}
\Psi'_1 = \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2p_1(1)2p_1(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\
\Psi'_2 = \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2p_1(1)2p_0(2) - 2p_0(1)2p_1(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\
\Psi'_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 + \Psi_4) &= \frac{1}{2} [2p_1(1)2p_0(2) - 2p_0(1)2p_1(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\
\Psi'_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 - \Psi_4) &= \frac{1}{2} [2p_1(1)2p_0(2) + 2p_0(1)2p_1(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\
\Psi'_5 = \Psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2p_1(1)2p_0(2) - 2p_0(1)2p_1(2)] [\beta(1)\beta(2)] \\
\Psi'_6 = \Psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2p_1(1)2p_{-1}(2) - 2p_{-1}(1)2p_1(2)] [\alpha(1)\alpha(2)] \\
\Psi'_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_7 + \Psi_8) &= \frac{1}{2} [2p_1(1)2p_{-1}(2) - 2p_{-1}(1)2p_1(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\
\Psi'_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_7 - \Psi_8) &= \frac{1}{2} [2p_1(1)2p_{-1}(2) + 2p_{-1}(1)2p_1(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\
\Psi'_9 = \Psi_9 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2p_1(1)2p_{-1}(2) - 2p_{-1}(1)2p_1(2)] [\beta(1)\beta(2)] \\
\Psi'_{10} = \Psi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2p_0(1)2p_0(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\
\Psi'_{11} = \Psi_{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2p_0(1)2p_{-1}(2) - 2p_{-1}(1)2p_0(2)] [\alpha(1)\alpha(2)] \\
\Psi'_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{12} + \Psi_{13}) &= \frac{1}{2} [2p_0(1)2p_{-1}(2) - 2p_{-1}(1)2p_0(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\
\Psi'_{13} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{12} - \Psi_{13}) &= \frac{1}{2} [2p_0(1)2p_{-1}(2) + 2p_{-1}(1)2p_0(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\
\Psi'_{14} = \Psi_{14} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2p_0(1)2p_{-1}(1) - 2p_{-1}(1)2p_0(2)] [\beta(1)\beta(2)] \\
\Psi'_{15} = \Psi_{15} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2p_{-1}(1)2p_{-1}(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]
\end{aligned}$$

Il reste à construire à partir des $\{\Psi'_i\}$ les fonctions propres de \hat{L}^2 qui seront les fonctions d'onde à l'ordre zéro $\{\Phi_i\}$.

Comme $\hat{L}^2 = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_{+1}\hat{L}_{-2} + \hat{L}_{-1}\hat{L}_{+2} + 2\hat{L}_{z1}\hat{L}_{z2}$ et en utilisant les formules (2.23), (2.24) et (2.25), on s'aperçoit que toutes les fonctions Ψ'_i , à l'exception de Ψ'_8 et Ψ'_{10} , sont fonctions propres de \hat{L}^2 . La recherche des valeurs

propres et vecteurs propres de la sous-matrice associée à \hat{L}^2 construite sur Ψ'_8 et Ψ'_{10} : $2\hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 2 \end{bmatrix}$ conduit

à :

$$\begin{aligned}
\Phi_8 &= -\sqrt{\frac{2}{3}}\Psi'_8 + \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi'_{10} \\
\Phi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi'_8 - \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi'_{10}
\end{aligned}$$

On peut alors établir les valeurs propres de \hat{L}_z , \hat{S}_z , \hat{L}^2 et \hat{S}^2 correspondant à chacune des fonctions Φ_i , et déterminer le terme spectral auquel elles se réfèrent :

Fonction	M	M_S	L	S	Terme spectral
$\Phi_1 = \Psi'_1$	2	0	2	0	1D
$\Phi_2 = \Psi'_2$	1	1	1	1	3P
$\Phi_3 = \Psi'_3$	1	0	1	1	3P
$\Phi_4 = \Psi'_4$	1	0	2	0	1D
$\Phi_5 = \Psi'_5$	1	-1	1	1	3P
$\Phi_6 = \Psi'_6$	0	1	1	1	3P
$\Phi_7 = \Psi'_7$	0	0	1	1	3P
$\Phi_8 = -\sqrt{\frac{2}{3}}\Psi'_8 + \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi'_{10}$	0	0	0	0	1S
$\Phi_9 = \Psi'_9$	0	-1	1	1	3P
$\Phi_{10} = \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi'_8 - \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi'_{10}$	0	0	2	0	1D
$\Phi_{11} = \Psi'_{11}$	-1	1	1	1	3P
$\Phi_{12} = \Psi'_{12}$	-1	0	1	1	3P
$\Phi_{13} = \Psi'_{13}$	-1	0	2	0	1D
$\Phi_{14} = \Psi'_{14}$	-1	-1	1	1	3P
$\Phi_{15} = \Psi'_{15}$	-2	0	2	0	1D

Tableau 3.4

Chapitre 4

SYSTEMES DEPENDANT EXPLICITEMENT DU TEMPS

4.1. Equation de Schrödinger

Il s'agit d'un axiome de la mécanique quantique, permettant de décrire l'évolution d'un système dont l'énergie n'est pas constante (c'est-à-dire lorsque le système n'est pas stationnaire).

Au lieu de $\hat{H}\psi = E\psi$ où \hat{H} ne dépendait pas du temps (équation de Schrödinger dite de première espèce), on écrira l'équation de Schrödinger sous une forme plus générale :

$$\boxed{\hat{H}\Phi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi}{\partial t}} \quad (4.1)$$

Φ dépendant des variables du système *et du temps*.

Compatibilité avec l'équation de première espèce

Comme (4.1) représente l'équation la plus générale, les solutions de $\hat{H}\psi = E\psi$ (\hat{H} indépendant du temps) doivent être encore solutions de l'équation de Schrödinger la plus générale. Comme la fonction d'onde ψ n'intervient que par le carré de son module, elle est définie à un facteur près, ce facteur étant de module 1. Si on le suppose de la forme $e^{i\alpha}$ et si on reporte $\psi' = \psi e^{i\alpha}$ dans (4.1) (ψ étant indépendant du temps), on s'aperçoit que ψ' est solution de cette équation avec $\alpha = -E/\hbar$. Par conséquent

$$\psi' = \psi \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (4.2)$$

est à la fois solution de l'équation de Schrödinger la plus générale et de l'équation de Schrödinger de première espèce.

Problème 4.1: Emission stimulée et laser (light amplification by the stimulated emission of radiation)

On considère un système ne possédant que deux états stationnaires $|a\rangle$ et $|b\rangle$ d'énergie E_a et E_b ($E_a < E_b$) et décrits par les fonctions d'onde ψ_a et ψ_b . Un laser est capable de produire une radiation intense, cohérente, directionnelle et monochromatique à la fréquence $(E_b - E_a)/h$. Cette radiation a pour origine le phénomène d'émission stimulée qui va être détaillé ci-dessous, ce qui implique i) que le niveau supérieur (E_b) ait été totalement peuplé (ce qui est généralement réalisé par des méthodes de pompage optique dans des systèmes à trois ou quatre niveaux d'énergie), ii) que cette émission stimulée soit amplifiée et entretenue grâce à une cavité résonnante).

1) On suppose que le système à deux niveaux est soumis à une interaction supplémentaire, dépendant du temps et représentée par un terme additionnel dans l'hamiltonien $\hat{H}'(t)$ tel que $\langle \psi_a | \hat{H}' | \psi_a \rangle = \langle \psi_b | \hat{H}' | \psi_b \rangle = 0$ et $\langle \psi_a | \hat{H}' | \psi_b \rangle = \langle \psi_b | \hat{H}' | \psi_a \rangle = -U \cos \omega t$. La fonction d'onde traduisant le comportement du système peut se mettre sous la forme :

$$\Phi(t) = a(t) \exp(-iE_a t/\hbar) \psi_a + b(t) \exp(-iE_b t/\hbar) \psi_b$$

En appliquant l'équation de Schrödinger sous sa forme la plus générale, écrire les équations différentielles régissant $a(t)$ et $b(t)$ en fonction des pulsations suivantes : ω , $\omega_0 = (E_b - E_a)/\hbar$, $\omega_1 = U/\hbar$. De ces équations différentielles, on éliminera le terme en $(\omega + \omega_0)t$ qui oscille suffisamment rapidement pour que l'on puisse négliger sa contribution.

2) De manière à obtenir des équations différentielles à coefficients constants, on effectue le changement de variables suivant :

$$A(t) = a(t) \exp[-i(\omega - \omega_0)t/2]$$

$$B(t) = b(t) \exp[i(\omega - \omega_0)t/2]$$

On établira les équations différentielles régissant $A(t)$ et $B(t)$.

3) On rappelle que les équations différentielles du type

$$\frac{dA}{dt} = i(-rA + sB)$$

$$\frac{dB}{dt} = i(sA + rB)$$

ont pour solution

$$A(t) = c_1 \exp(i\Omega t) + c_2 \exp(-i\Omega t)$$

$$B(t) = d_1 \exp(i\Omega t) + d_2 \exp(-i\Omega t)$$

Avec $\Omega = (r^2 + s^2)^{1/2}$. Etablir l'expression de Ω en fonction de ω , ω_0 et ω_1 . On suppose que, immédiatement avant l'application de la perturbation $H'(t)$, le système était dans l'état $|b\rangle$. Etablir l'expression de $A(t)$ et de $B(t)$ que l'on déduira i) des conditions initiales, ii) de l'identification par rapport à $\exp(i\Omega t)$ et à $\exp(-i\Omega t)$ dans l'une des équations différentielles ci-dessus.

4) Calculer la probabilité de la transition $|b\rangle \rightarrow |a\rangle$ (émission stimulée). Pour quelle valeur de ω et de t le système est-il revenu dans l'état $|a\rangle$?

4.2. Calcul de perturbation fonction du temps

On suppose que l'hamiltonien du système étudié peut être mis sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \quad (4.3)$$

\hat{H}_0 étant indépendant du temps.

On recherche les fonctions d'onde Φ (qui dépendent des variables du système et du temps) satisfaisant à l'équation de Schrödinger (4.1) en se plaçant dans l'hypothèse selon laquelle on connaît tout de l'hamiltonien \hat{H}_0 (fonctions propres et valeurs propres).

Soit ψ_r une fonction indépendante du temps telle que $\hat{H}_0 \psi_r = E_r \psi_r$, la fonction $\psi_r e^{-itE_r/\hbar}$ est à la fois solution des deux équations de Schrödinger (relative à \hat{H}_0) et l'ensemble $\{\psi_r e^{-itE_r/\hbar}\}$ constitue un système orthonormé complet sur lequel on pourra décomposer la fonction Φ :

$$\Phi = \sum_r a_r(t) \psi_r e^{-itE_r/\hbar} \quad (4.4)$$

Si on applique (4.1) au développement ci-dessus et si on suppose que \hat{H}' est une fonction explicite du temps (ne comportant pas d'opération de dérivation), il vient :

$$\sum_r a_r \hat{H}' \psi_r e^{-itE_r/\hbar} = -\frac{\hbar}{i} \sum_r \frac{da_r}{dt} \psi_r e^{-itE_r/\hbar}$$

ce qui conduit à (après multiplication à gauche par ψ_k^* et intégration sur tout l'espace des variables du système régi par \hat{H}_0)

$$\frac{da_k}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_r a_r H'_{kr} e^{i\omega_{kr}t} \quad (4.5)$$

$$\text{avec : } \hbar \omega_{kr} = h \nu_{kr} = E_k - E_r \quad (4.6)$$

et H'_{kr} étant l'élément (k,r) de la matrice associée à \hat{H}' , construite sur la base $\{\psi_r\}$.

Si maintenant on suppose que l'amplitude de \hat{H}' est petite devant celle de \hat{H}_0 , on est autorisé à développer a_r selon les puissances de ε après avoir écrit \hat{H}' sous la forme :

$$\hat{H}' = \varepsilon \hat{H}'' \quad (4.7)$$

(cf. calcul de perturbation ne dépendant pas du temps ; annexe 1.1)

$$a_r = a_r^{(0)} + \varepsilon a_r^{(1)} + \varepsilon^2 a_r^{(2)} + \dots \quad (4.8)$$

En reportant dans (4.5) et en identifiant par rapport à ε :

$$\frac{da_k^{(0)}}{dt} = 0 \text{ donc } a_k^{(0)} = \text{cte}$$

et

$$\frac{da_k^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_r a_r^{(0)} H''_{kr} e^{i\omega_{kr}t} \quad (4.9)$$

On suppose que la perturbation débute à l'instant $t=0$, le système étant dans un état défini par ψ_j . Les relations (4.9) deviennent :

$$a_k^{(0)}(t) = \delta_{kj}$$

et

$$\frac{da_k^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} H''_{kj} e^{i\omega_{kj}t} \quad (4.10)$$

La quantité $|a_k|^{-2} \equiv |\varepsilon a_k^{(1)}|^{-2}$ représente la probabilité pour que le système soit dans l'état k à l'instant t et par conséquent définit la *probabilité de transition* de l'état j vers l'état k sous l'effet de la perturbation \hat{H}' . L'évaluation de cette probabilité de transition implique le calcul de

$$a_k(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H''_{kj}(\tau) e^{i\omega_{kj}\tau} d\tau \quad (4.11)$$

S'il y a dégénérescence, le calcul de H''_{kj} s'effectue selon les procédures décrites dans l'annexe 1.1.

4.3. Cas particulier de l'interaction avec une onde électromagnétique : spectroscopie

Une onde électromagnétique se compose d'un champ électrique et d'un champ magnétique, perpendiculaires l'un à l'autre et tous deux perpendiculaires à la direction de propagation. Selon la nature du système étudié, l'interaction onde-matière aura pour origine le champ électrique (spectroscopie électronique, spectroscopie de vibration...) ou

le champ magnétique (résonances magnétiques, par exemple). Dans tous les cas, l'hamiltonien de perturbation \hat{H}' pourra se mettre sous la forme

$$\hat{H}' = \mathcal{E} \cos \omega t \hat{U} \quad (4.12)$$

où \mathcal{E} figure l'amplitude du champ électrique (ou magnétique), ω la pulsation de l'onde électromagnétique et \hat{U} l'opérateur d'interaction (indépendant du temps) spécifique du système étudié. On peut toujours écrire $\cos \omega t = \frac{1}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ et le calcul qui suit ne fera intervenir que le terme $e^{-i\omega t}$ (appelé terme résonnant pour des raisons qui apparaîtront clairement plus bas ; on ferait un calcul similaire pour le terme $e^{i\omega t}$, appelé antirésonnant). On utilisera donc comme hamiltonien d'interaction

$$\hat{H}' = \mathcal{E} \hat{U} e^{-i\omega t} \quad (4.13)$$

qui, reporté dans (4.11), conduit à

$$a_k(t) = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{E} U_{kj} \int_0^t e^{i(\omega_{kj} - \omega)\tau} d\tau \quad (4.14)$$

et finalement à la probabilité de transition de l'état j vers l'état k (on peut dire qu'il s'agit des états du système stationnaire), obtenue en calculant le carré du module de $a_k(t)$:

$$W_{j \rightarrow k} = \left(\frac{1}{\hbar^2}\right) (\mathcal{E})^2 |U_{kj}|^2 t^2 [\text{sinc}\left(\frac{\omega_{kj} - \omega}{2} t\right)]^2 \quad (4.15)$$

où sinc est la fonction « sinus cardinal » $\text{sinc } x = \frac{\sin x}{x}$. On sait que cette fonction est maximale (et vaut 1) pour x tendant vers 0 et qu'elle décroît rapidement de part et d'autre de $x = 0$ (avec ensuite une série d'oscillations amorties ; voir la figure 4.1). Dans le présent contexte, deux conséquences de (4.15) sont essentielles :

- La probabilité de transition est maximum pour $\omega = \omega_{kj}$ donc pour $h\nu = E_k - E_j$, qui n'est autre que la relation de Bohr.
- La possibilité d'une transition repose sur la non-nullité de l'élément de matrice $\langle \psi_k | \hat{U} | \psi_j \rangle$.

(Cette dernière propriété avait été anticipée à l'occasion des problèmes proposés dans les chapitres précédents).

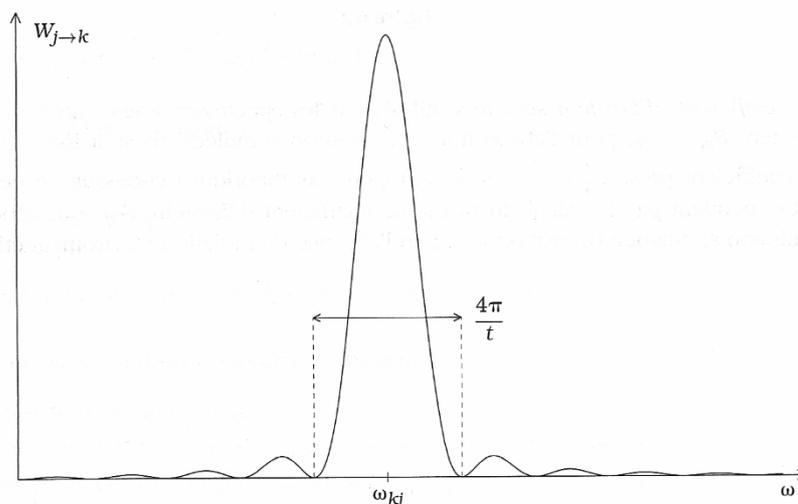


Figure 4.1

On pourra cependant s'étonner que $W_{j \rightarrow k}$ soit proportionnel à t^2 , donc puisse croître indéfiniment, ce qui est impossible puisqu'il s'agit d'une probabilité de transition (donc inférieure ou égale à 1). Il faut en fait se souvenir que ce résultat est issu d'un calcul de perturbation et qu'il n'a de sens que si $t \ll \hbar / (\mathcal{E}U_{kj})$.

On peut maintenant se convaincre que le premier terme ($e^{i\omega t}$) de $\cos \omega t$ correspond à une transition pour laquelle $-\omega = \omega_{kj}$, donc tel que $h\nu = E_j - E_k$; il s'agit donc de la transition de l'état k vers l'état j , encore appelée émission stimulée dans la mesure où la transition $j \rightarrow k$ était une transition d'absorption (donc correspondant à un phénomène de résonance; figure 4.2).

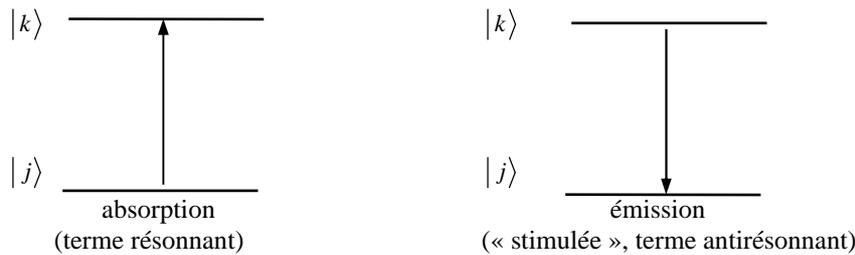


Figure 4.2

Les *coefficients d'Einstein* sont très utilisés par les spectroscopistes; notés respectivement B_{jk} et B_{kj} pour l'absorption et l'émission stimulées, ils sont identiques, à un coefficient près, à $|U_{kj}|^2$. Les développements théoriques ci-dessus ne permettent cependant pas le calcul du troisième coefficient d'Einstein, A_{kj} , qui concerne l'émission spontanée (transition $k \rightarrow j$ en l'absence de radiation électromagnétique).

4.4. Transitions électroniques dans l'atome

Comme cela a été vu au chapitre précédent (voir par exemple le problème 3.1), l'interaction avec un champ électrique fait intervenir le moment électrique instantané ($\vec{\mu} = e\vec{r}$ où \vec{r} est le rayon-vecteur noyau-électron) et s'écrit $-\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}$. Si on suppose que le champ électrique est polarisé selon la direction x , la quantité $|U_{kj}|^2$ de l'expression (4.15) s'écrit $e^2|x_{kj}|^2$. Si, maintenant, on suppose le rayonnement isotrope, il faut additionner les probabilités de transition correspondant à chacune des directions de l'espace; par conséquent

$$W_{j \rightarrow k} \propto e^2 \left(|x_{kj}|^2 + |y_{kj}|^2 + |z_{kj}|^2 \right) \quad (4.16)$$

que l'on écrit généralement

$$W_{j \rightarrow k} \propto |\vec{\mu}_{kj}|^2 \quad (4.17)$$

en ayant introduit le *moment de transition* $\vec{\mu}_{kj} = \langle \Psi_k | \vec{\mu} | \Psi_j \rangle$.

Règles de sélection dans le cas de l'atome à un électron

- 1) en fonction du nombre quantique de spin

Les fonctions d'onde (spinorbitales) Ψ_k et Ψ_j sont fonctions propres de l'opérateur \hat{S}_z avec pour valeurs propres $m_s(k)$ ou $m_s(j)$ qui sont égales à $+(1/2)$ ou $-(1/2)$. Comme \hat{S}_z commute avec x , y ou z et que \hat{S}_z est hermitique :

$$\langle \Psi_k | \hat{S}_z \hat{x} | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_k | \hat{x} \hat{S}_z | \Psi_j \rangle,$$

et

$$m_s(k) \langle \Psi_k | \hat{x} | \Psi_j \rangle = m_s(j) \langle \Psi_k | \hat{x} | \Psi_j \rangle$$

donc $[m_s(k) - m_s(j)] \langle \Psi_k | \hat{x} | \Psi_j \rangle = 0$

Il en résulte que, si $m_s(k)$ est différent de $m_s(j)$, $\langle \Psi_k | \hat{x} | \Psi_j \rangle$ est nécessairement nul ; donc la transition $j \rightarrow k$ est interdite.

2) en fonction des nombres quantiques ℓ et m

Les règles de sélection relatives au spin étant établies, il convient de calculer les quantités intervenant dans (4.16) en considérant les fonctions d'espace. A l'état défini par k dans (4.16) et (4.17), on associera l'orbitale :

$$\Psi_{n,\ell,m} = R_{n,\ell}(r) P_\ell^m(\theta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (4.18)$$

et à celui défini par j , l'orbitale

$$\Psi_{n',\ell',m'} = R_{n',\ell'}(r) P_{\ell'}^{m'}(\theta) \frac{e^{im'\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (4.19)$$

On aura à calculer :

$$(x)_{n,\ell,m;n',\ell',m'} = \int_0^\infty r^3 R_{n,\ell}(r) R_{n',\ell'}(r) dr \int_0^{2\pi} \frac{e^{i(m'-m)\varphi}}{2\pi} \cos\varphi d\varphi \int_0^\pi \sin^2\theta P_\ell^m(\theta) P_{\ell'}^{m'}(\theta) d\theta \quad (4.20)$$

$$(y)_{n,\ell,m;n',\ell',m'} = \int_0^\infty r^3 R_{n,\ell}(r) R_{n',\ell'}(r) dr \int_0^{2\pi} \frac{e^{i(m'-m)\varphi}}{2\pi} \sin\varphi d\varphi \int_0^\pi \sin^2\theta P_\ell^m(\theta) P_{\ell'}^{m'}(\theta) d\theta \quad (4.21)$$

$$(z)_{n,\ell,m;n',\ell',m'} = \int_0^\infty r^3 R_{n,\ell}(r) R_{n',\ell'}(r) dr \int_0^{2\pi} \frac{e^{i(m'-m)\varphi}}{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta \cos\theta P_\ell^m(\theta) P_{\ell'}^{m'}(\theta) d\theta \quad (4.22)$$

Il n'y a aucune raison pour que l'intégrale en r soit nulle. En revanche, les intégrales en φ ne sont différentes de 0 que pour des valeurs bien définies de $m'-m$:

$$|m'-m| = 1 \quad \text{pour (4.20) et (4.21) ; l'intégrale en } \varphi \text{ vaut alors } \frac{1}{2}$$

$$m = m' \quad \text{pour (4.22) ; l'intégrale en } \varphi \text{ vaut alors 1.}$$

Les intégrales en θ dans (4.20) et (4.21) peuvent alors être évaluées à partir de (4.22) en considérant qu'il y a isotropie de l'espace, ce qui entraîne :

$$\begin{aligned} |(z)_{n,\ell,m;n',\ell',m}|^2 &= |(x)_{n,\ell,m;n',\ell',m-1}|^2 + |(x)_{n,\ell,m;n',\ell',m+1}|^2 \\ &= |(y)_{n,\ell,m;n',\ell',m-1}|^2 + |(y)_{n,\ell,m;n',\ell',m+1}|^2 \end{aligned} \quad (4.23)$$

De façon à établir les règles de sélection due aux intégrales en θ , il suffit de considérer (4.22) sachant que $m' = m$.

$$\int_0^\pi P_\ell^m(\theta) P_{\ell'}^m(\theta) \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (4.24)$$

Les conditions pour lesquelles cette intégrale est différente de zéro peuvent être déduites de la relation de récurrence : $\cos \theta Y_\ell^m = a_{\ell+1} Y_{\ell+1}^m + a_{\ell-1} Y_{\ell-1}^m$ (voir paragraphe 2.4, propriétés des harmoniques sphériques). (4.24) devient :

$$\int_0^\pi \sin \theta P_\ell^m(\theta) [a_{\ell+1} P_{\ell+1}^m(\theta) + a_{\ell-1} P_{\ell-1}^m(\theta)] d\theta$$

L'orthogonalité des harmoniques sphériques fait que (4.22) ne sera différent de zéro que pour $|\ell' - \ell| = 1$.

En conclusion :

Les transitions électroniques dans l'atome à un électron sont soumises aux règles de sélection suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta n_s &= 0 \\ |\Delta \ell| &= 1 \\ |\Delta m| &= 0 \text{ ou } 1 \end{aligned} \quad (4.25)$$

Le spectre d'absorption de l'atome d'hydrogène (en admettant que le système soit initialement dans son état fondamental, c'est-à-dire $1s$) est donc constitué des transitions $1s \rightarrow np$ ($n = 2$ à 5 , au-delà le recouvrement des orbitales est trop faible pour que la probabilité de transition soit appréciable). Ces transitions correspondent à la série de Lyman.

Le spectre d'émission est obtenu en créant de l'hydrogène atomique dans différents états, à l'aide d'une décharge électrique appliquée à un gaz d'hydrogène moléculaire sous très faible pression. Les transitions d'absorption et d'émission sont schématisés dans le diagramme d'énergie ci-dessous (figure 4.3) :

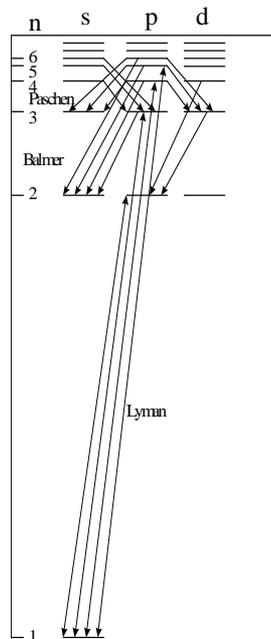


Figure 4.3

Le spectre de raies apparaît comme indiqué dans la figure 4.4 :

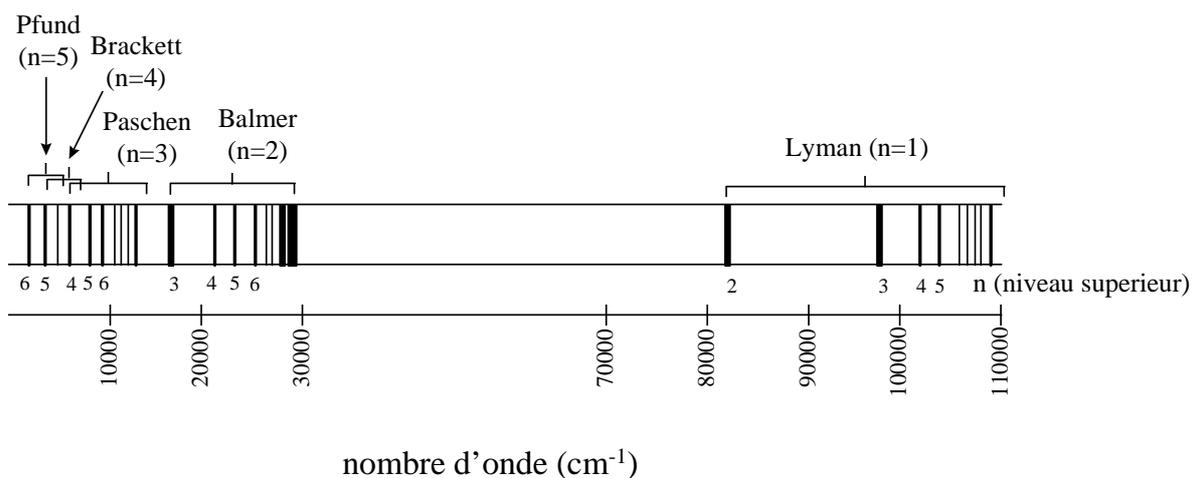


Figure 4.4

Exercice 4.1 a) Montrer que les transitions de la série Lyman se situent dans l'ultra-violet lointain (on utilisera les

valeurs de l'énergie de l'atome à un électron $E(\text{u.a.}) = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}$).

b) Chacune des raies de la série Lyman observées dans des conditions de haute résolution se présente sous forme d'un doublet (de séparation $0,365 \text{ cm}^{-1}$ pour $2p \rightarrow 1s$). En se référant au problème 3.3, montrer que ce doublet est attribuable au couplage LS (i.e. qu'il provient de l'éclatement du niveau $2p$ et qu'une transition partant de chacun de ces niveaux vers le niveau $1s$ demeure permise) et exprimer la séparation spectrale observée ($0,365 \text{ cm}^{-1}$) en fonction de la constante de couplage spin-orbite.

c) En se référant au paragraphe 3.8, déterminer les termes spectraux de chacun de ces niveaux $2p$ ainsi que celui du niveau $1s$ et montrer que ces deux transitions sont conformes à la règle de sélection $|\Delta J| = 0,1$ (où J est tel que $J(J+1)\hbar^2$ soit la valeur propre de \hat{J}^2 , l'opérateur $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ étant associé au moment cinétique total ; voir ci-dessous).

Règles de sélection dans le cas de l'atome à plusieurs électrons

Il a été établi au paragraphe 3.8 qu'un niveau d'énergie était caractérisé par les nombres quantiques L, S et éventuellement J (ce qui conduisait à la définition d'un terme spectral). Les règles de sélection ne peuvent donc porter que sur ces nombres quantiques. L'établissement de ces règles sort du cadre de ce manuel et on se bornera à les énoncer (on pourra néanmoins s'apercevoir qu'elles s'apparentent à celles obtenues dans le cas de l'atome à un électron).

$$\Delta S = 0,$$

$$\Delta L = 0 \text{ (à l'exception de } L=0 \rightarrow L=0), \pm 1$$

$$\text{éventuellement } \Delta J = 0 \text{ (à l'exception de } J=0 \rightarrow J=0), \pm 1.$$

La première de ces règles de sélection indique qu'il ne peut y avoir de transition entre état singulet et état triplet.

Exercice 4.2 On rappelle (paragraphe 3.8) que la configuration $(1s)^2$ de l'atome d'hélium correspond à un terme spectral 1S alors que la configuration $(1s)^2(2s)^1$ correspond aux termes spectraux 3S et 1S . Entre quels niveaux d'énergie peut avoir lieu une transition?

4.5. Spectroscopie de rotation

Il s'agit de transitions entre niveaux d'énergie du rotateur (voir problème 2.3). Seule l'interaction entre le moment électrique (moment dipolaire) de la molécule et le champ électrique de l'onde électromagnétique peut être à l'origine de transitions de rotation. On peut rappeler que la rotation d'une molécule ne modifie en rien son moment dipolaire ; l'existence d'un tel moment dipolaire est donc une condition nécessaire à l'observation de spectres de rotation.

Exercice 4.3 En se fondant sur l'expression (4.17) dans laquelle $\vec{\mu}$ sera assimilé à $\vec{\mu}_0$, moment dipolaire permanent d'une molécule diatomique hétéronucléaire, et en désignant (comme cela est l'habitude en spectroscopie de rotation) une harmonique sphérique par Y_J^M et non pas par Y_ℓ^m , déterminer les règles de sélection (on s'appuiera sur la démarche suivie lors de l'étude des transitions électroniques dans l'atome à un électron).

4.6. Spectroscopie de vibration

Une étude complète de l'oscillateur simple a été donnée au chapitre 1 (problème 1.3). Pour une molécule comportant N atomes, on peut montrer que le mouvement de vibration le plus général se décompose selon $3N-6$ (ou $3N-5$ si la molécule est linéaire) *modes normaux* de vibration. Chaque mode normal a peut être assimilé à un oscillateur simple avec une fréquence spécifique de vibration ν_a et une variable notée q_a (coordonnée normale) s'apparentant à la variable d'élongation ; les fonctions d'onde sont du même type que celles de l'oscillateur simple et dépendent du nombre quantique $r_a = 0, 1, 2, \dots$ (voir problème 1.3).

$$\begin{aligned}\phi(q_a, r_a = 0) &\propto \exp\left(-\frac{\pi\nu_a}{2\hbar} q_a^2\right) \\ \phi(q_a, r_a = 1) &\propto q_a \exp\left(-\frac{\pi\nu_a}{2\hbar} q_a^2\right) \\ \phi(q_a, r_a = 2) &\propto (q_a^2 - 2) \exp\left(-\frac{\pi\nu_a}{2\hbar} q_a^2\right) \\ &\dots\end{aligned}\tag{4.26}$$

On peut remarquer que la première de ces fonctions ($r_a=0$) est paire vis-à-vis de q_a , la deuxième ($r_a=1$) impaire, la troisième paire, etc...

Les modes normaux étant indépendants, la fonction d'onde totale s'exprime sous la forme d'un produit des fonctions d'onde relatives aux différentes coordonnées normales q_a :

$$\Psi = \prod_{a=1}^{3N-6} \phi(q_a, r_a) \quad (4.27)$$

de telle sorte que pour l'état fondamental :

$$\Psi_0 = \prod_a \phi(q_a, 0) \quad (4.28)$$

avec comme énergie $E_0 = \sum_a h\nu_a/2$ et pour un « premier » état excité impliquant le mode b :

$$\Psi_b = \phi(q_b, 1) \prod_{a \neq b} \phi(q_a, 0) \quad (4.29)$$

avec comme énergie $E_b = 3h\nu_b/2 + \sum_{a \neq b} h\nu_a/2$

Le calcul du moment de transition (4.17) fait appel au produit scalaire

$$\langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_b \rangle$$

sachant que, cette fois, le moment électrique est susceptible de varier avec les coordonnées normales. Il faudra donc écrire

$$\langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_b \rangle = \langle \Psi_0 | \vec{\mu}_0 | \Psi_b \rangle + \sum_a \langle \Psi_0 | q_a | \Psi_b \rangle \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_a} \quad (4.30)$$

$\vec{\mu}_0$ étant le moment électrique permanent (donc une constante vis-à-vis des variables de vibration).

Comme $\langle \phi(q_b, 0) | \phi(q_b, r_b) \rangle = 0$ pourvu que r_b soit différent de zéro, puisque les fonctions propres de l'hamiltonien de l'oscillateur simple (qui interviennent sous forme de produit dans Ψ_0 et Ψ_b) sont orthonormées, le premier terme de (4.30) est nul. On peut expliciter la quantité $\langle \Psi_0 | q_a | \Psi_b \rangle$ (intervenant dans le deuxième terme de (4.30)) comme suit :

$$\langle \phi(q_a, 0) | q_a | \phi(q_a, 0) \rangle \langle \phi(q_b, 0) | q_a | \phi(q_b, r_b) \rangle \prod_{c \neq a, b} \langle \phi(q_c, 0) | \phi(q_c, 0) \rangle \quad (4.31)$$

Tant que a est différent de b $\langle \phi(q_a, 0) | q_a | \phi(q_a, 0) \rangle$ est nul du fait de la parité des fonctions impliquées dans le produit scalaire. (Il en va de même pour $\langle \phi(q_b, 0) | q_a | \phi(q_b, r_b) \rangle$ du fait de l'orthogonalité des fonctions d'onde de l'oscillateur simple. Cependant pour $a=b$, (4.31) devient :

$$\langle \phi(q_b, 0) | q_b | \phi(q_b, r_b) \rangle \prod_{c \neq b} \langle \phi(q_c, 0) | \phi(q_c, 0) \rangle \quad (4.32)$$

Le produit $\prod \dots$ est égal à 1 du fait de la normation des fonctions d'onde impliquées dans les produits scalaires considérés. Quant au premier terme de (4.32), il est non nul si la fonction $\phi(q_b, r_b)$ est impaire (voir 4.26). Par conséquent,

la transition $r_b = 0 \rightarrow r_b = 1$ est permise à condition que $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_b}$ soit différent de zéro.

alors que la transition $r_b = 0 \rightarrow r_b = 2$ est interdite. Cette dernière règle de sélection cesse de s'appliquer si on considère le terme du deuxième ordre dans le développement (4.30) qui fait intervenir la dérivée d'ordre deux,

$q_b^2 \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial q_b^2}$. Cette harmonique ($r_b = 0 \rightarrow r_b = 2$) est, de toute façon, de faible intensité puisque

$\left| \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial q_b^2} \right| \ll \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_b} \right)$. Les considérations ci-dessus s'appliquent à la spectroscopie infrarouge (observation directe

des transitions de vibration, voir problème 2.3).

Exercice 4.4 : La diffusion Raman

Un atome ou une molécule sont polarisables en ce sens qu'il apparaît un dipole μ (ou moment dipolaire, ou moment électrique) induit par application d'un champ électrique ; $\mu = \alpha \mathcal{E}$ où α est appelé polarisabilité (voir problème 3.2).

1) Le champ électrique est supposé de la forme $\mathcal{E} \cos(2\pi\nu_0 t)$ (la fréquence ν_0 se situant par exemple dans le visible). Par ailleurs, la polarisabilité évolue sous l'effet des vibrations moléculaires et on peut écrire

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(2\pi\nu_b t) \quad (\text{avec } \alpha_1 \ll \alpha_0)$$

où ν_b est une fréquence de vibration (la fréquence d'un mode normal). Montrer de façon classique (c'est-à-dire en utilisant la variation temporelle de $\vec{\mu}$), que la lumière diffuse à trois fréquences : ν_0 (diffusion Rayleigh), $(\nu_0 - \nu_b)$ (diffusion Raman Stokes) et $(\nu_0 + \nu_b)$ (diffusion Raman anti-Stokes).

2) Montrer que l'établissement des règles de sélection en spectroscopie infra-rouge se transpose en diffusion

Raman à condition de substituer $\frac{\partial \alpha}{\partial q_b}$ à $\frac{\partial \mu}{\partial q_b}$.

Problème 4.2 : La résonance de Fermi

L'hamiltonien de vibration (pour une molécule comportant N atomes donc $(3N-6)$ modes normaux, ou $(3N-5)$ si elle est linéaire) peut se mettre sous la forme

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{a=1}^{3N-6} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_a^2} + \frac{1}{2} \lambda_a q_a^2 \right)$$

q_a est la coordonnée normale (relative au mode normal a) qui se substitue à la variable d'élongation de l'oscillateur

simple (voir problème 1.3), alors que le terme $\frac{1}{2} \lambda_a q_a^2$ représente l'énergie potentielle relative au mode normal a

avec $\lambda_a = 4\pi^2 \nu_a^2$ (ν_a : fréquence spécifique du mode normal a). Les fonctions propres de $\hat{H}^{(0)}$ sont de la forme

$$\Psi^{(0)} = \prod_a \phi(q_a, r_a)$$

où $\phi(q_a, r_a)$ est une fonction d'onde du même type que celles de l'oscillateur simple, le nombre quantique r_a pouvant être égal à 0, 1, 2... On rappelle que les seuls éléments non nuls de la matrice associée à q_a , construite sur la base de $\phi(q_a, r_a)$, sont tels que $(q_a)_{r_a, r_a+1} = (q_a)_{r_a+1, r_a} = \frac{k}{\sqrt{V_a}} \sqrt{r_a + 1}$ où k est une constante. On pourra également se souvenir que $\phi(q_a, 0)$ est paire vis à vis de q_a , $\phi(q_a, 1)$ impaire, $\phi(q_a, 2)$ paire etc...

1) Ecrire les fonctions propres de $\hat{H}^{(0)}$ ainsi que les valeurs propres correspondantes pour les états suivants :

$$|0\rangle : r_a = 0 \text{ pour tout } a$$

$$|b, 1\rangle : r_a = 0 \text{ pour tout } a \neq b ; r_b = 1$$

$$|c, 2\rangle : r_a = 0 \text{ pour tout } a \neq c ; r_c = 2$$

On les notera respectivement $\Psi_0^{(0)}, \Psi_{b,1}^{(0)}, \Psi_{c,2}^{(0)}$ et $E_0^{(0)}, E_{b,1}^{(0)}, E_{c,2}^{(0)}$.

2) A l'énergie potentielle $(1/2) \sum_q \lambda_a q_a^2$, on adjoint le terme $\sum_{a,b,c} f_{a,b,c} q_a q_b q_c$. Ce terme provient d'une

généralisation de l'ajout intervenant dans l'oscillateur « anharmonique » traité dans le problème 1.4 (il n'y a aucune restriction sur les indices a, b, c) et sera considéré comme une perturbation. Montrer que la correction de l'énergie au premier ordre est nulle (voir annexe 1.1).

3) Dans la suite, on supposera que $E_{b,1}^{(0)}$ et $E_{c,2}^{(0)}$ sont proches et que ce sont les seules valeurs de l'énergie possédant cette propriété. On effectuera alors un calcul de perturbation au deuxième ordre pour $E_{b,1}$ et $E_{c,2}$ en ne retenant que les termes faisant intervenir $(E_{b,1}^{(0)} - E_{c,2}^{(0)})$.

4) En faisant la même approximation, établir la correction au premier ordre à appliquer aux fonctions $\Psi_{b,1}^{(0)}$ et $\Psi_{c,2}^{(0)}$. En déduire que la transition $|0\rangle \rightarrow |c, 2\rangle$ est permise et expliquer ainsi l'apparition d'un doublet (résonance de Fermi) au lieu de la seule transition $|0\rangle \rightarrow |b, 1\rangle$.

4.7. Résonance Magnétique

Dans le problème 2.4, il a été démontré pourquoi le champ magnétique alternatif (susceptible d'induire des transitions entre niveaux d'énergie d'un système de spins) devait être polarisé perpendiculairement au champ magnétique statique. L'exemple auquel on va se limiter est celui d'un système de n spins 1/2 (par exemple l'ensemble des protons d'une même molécule), chacun de ces spins, i , étant dans un environnement différent, de telle sorte que le champ magnétique statique qu'il perçoit n'est pas exactement B_0 mais plutôt $B_0(1 - \sigma_i)$. σ_i , appelé coefficient d'écran, est une quantité sans dimension, de l'ordre de 10^{-6} . Si on fait abstraction de tout couplage entre spins, l'hamiltonien du système, exprimé en Hz, s'écrit (z étant la direction selon laquelle est appliqué le champ B_0)

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n v_i \hat{I}_{zi} \quad (4.33)$$

où $v_i = \frac{\gamma B_0}{2\pi}(1 - \sigma_i)$ et où l'opérateur \hat{I}_{zi} est tel que $\hat{I}_{zi}|\alpha_i\rangle = \frac{1}{2}|\alpha_i\rangle$ et $\hat{I}_{zi}|\beta_i\rangle = -\frac{1}{2}|\beta_i\rangle$ (voir problème 2.4).

On s'aperçoit sans difficulté que les fonctions propres de \hat{H}_0 sont de la forme $\Phi_k = \prod_i \eta_i(k)$ où $\eta_i(k)$

représente soit α_i , soit β_i .

On peut alors considérer l'opérateur

$$\hat{F}_z = \sum_i \hat{I}_{zi} \quad (4.34)$$

qui commute avec \hat{H}_0 . Par conséquent, les fonctions d'onde $\Phi_k = \prod_i \eta_i(k)$ sont encore fonctions propres de \hat{F}_z . On notera M_k les valeurs propres correspondantes.

Exercice 4.5 : Montrer que pour un système de deux spins, les fonctions propres de \hat{H}_0 sont $\alpha_1\alpha_2$, $\alpha_1\beta_2$, $\beta_1\alpha_2$ et $\beta_1\beta_2$. En déduire les valeurs propres de \hat{H}_0 et de \hat{F}_z .

Une transition peut être induite par un champ magnétique alternatif perpendiculaire à B_0 (par exemple polarisé selon la direction x) ; l'opérateur de perturbation est donc $\hat{F}_x = \sum_i \hat{I}_{xi} = \frac{1}{2} \sum_i (\hat{I}_{+i} + \hat{I}_{-i})$, exprimé à l'aide des opérateurs de montée et de descente qui sont tels que $\hat{I}_{+i}|\alpha_i\rangle = 0$, $\hat{I}_{+i}|\beta_i\rangle = |\alpha_i\rangle$, $\hat{I}_{-i}|\alpha_i\rangle = |\beta_i\rangle$ et $\hat{I}_{-i}|\beta_i\rangle = 0$ (voir paragraphe 2.3). Une transition entre niveaux d'énergie associés aux fonctions Φ_k et $\Phi_{k'}$ ne peut donc avoir lieu que si

$$\langle \Phi_k | \hat{F}_x | \Phi_{k'} \rangle \neq 0 \quad (4.35)$$

Ce produit scalaire peut se mettre sous la forme

$$\sum_j \left(\left\langle \prod_i \eta_i(k) \left| \hat{I}_{+j} \right| \prod_i \eta_i(k') \right\rangle + \left\langle \prod_i \eta_i(k) \left| \hat{I}_{-j} \right| \prod_i \eta_i(k') \right\rangle \right) \quad (4.36)$$

Compte tenu de l'orthogonalité des fonctions de spin, les seuls termes non nuls du développement (4.36)

proviennent de fonctions $\Phi_k = \prod_i \eta_i(k)$ et $\Phi_{k'} = \prod_i \eta_i(k')$ qui ne diffèrent que *par une seule fonction*

de spin $\eta_j(k)$ et $\eta_j(k')$. Dans ces conditions :

$$\hat{F}_z |\Phi_k\rangle = \hat{F}_z |\Phi_{k'}\rangle \pm 1$$

d'où la règle de sélection $\Delta M_k = \pm 1$

Exercice 4.6 : Reprendre l'exemple du système de deux spins de l'exercice 4.5 ; déterminer quelles sont les transitions possibles et calculer leur fréquence.

Exercice 4.7 : On suppose que les deux spins des exercices précédents ont même fréquence de résonance

($\nu_1 = \nu_2 = \nu_0$). A l'aide des propriétés générales des opérateurs moment cinétique, montrer que $\hat{F}^2 = (\hat{I}_1 + \hat{I}_2)^2$

commute avec l'hamiltonien. En déduire qu'une transition ne peut avoir lieu qu'entre états correspondant à la même valeur propre de \hat{F}^2 .

Finalement, on pourrait montrer que les considérations précédentes s'appliquent de façon plus générale à un système de spins couplés, ce qui a pour conséquence un terme d'interaction supplémentaire dans l'hamiltonien (couplage spin-spin).

Solution des exercices et problèmes du chapitre 4

Problème 4.1.

1) $(\hat{H}_0 + \hat{H}')\Phi = -(\hbar/i) \partial \Phi / \partial t$ avec $\Phi = E_a \psi_a + E_b \psi_b$, $\hat{H}_0 \psi_a = E_a \psi_a$ et $\hat{H}_0 \psi_b = E_b \psi_b$

On dérive par rapport au temps le second membre de l'équation de Schrödinger et on calcule le produit scalaire, à gauche, par ψ_a . On fait de même avec ψ_b . On obtient, en négligeant le terme en $\omega + \omega_0$:

$$\frac{da}{dt} \approx i(\omega_1/2) \exp[i(\omega - \omega_0)t] b(t)$$

$$\frac{db}{dt} \approx i(\omega_1/2) \exp[-i(\omega - \omega_0)t] a(t)$$

2) En explicitant a et b en fonction de A et de B , en dérivant par rapport au temps et en reportant dans les équations ci-dessus, il vient :

$$\frac{dA}{dt} = -[i(\omega - \omega_0)/2]A + (i\omega_1/2)B$$

$$\frac{dB}{dt} = (i\omega_1/2)A + [i(\omega - \omega_0)/2]B$$

3) Le calcul des valeurs propres de la matrice associée aux équations différentielles ci-dessus conduit à :

$$\Omega = (1/2) \left[(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2 \right]^{1/2}$$

Avec $A(0)=0$ et $B(0)=1$:

$$A(t) = c [\exp(i\Omega t) - \exp(-i\Omega t)]$$

$$B(t) = d \exp(i\Omega t) + (1 - d) \exp(-i\Omega t)$$

En reportant les expressions ci-dessus dans l'équation différentielle en $\frac{dA}{dt}$ et en identifiant par rapport à $\exp(i\Omega t)$ d'une part, et par rapport à $\exp(-i\Omega t)$ d'autre part, on obtient :

$$c = \omega_1 / (4\Omega) \text{ et } d = (1/2) + (\omega - \omega_0) / (4\Omega)$$

4) $P_{|b\rangle \rightarrow |a\rangle} = |A(t)|^2 = (\omega_1 / 2\Omega)^2 \sin^2(\Omega t)$

Compte tenu de l'expression de Ω , $P_{|b\rangle \rightarrow |a\rangle} = 1$ pour $\omega = \omega_0$ et $\omega_1 t / 2 = \pi / 2$, donc $t = \pi / \omega_1$

Exercice 4.1

- | | | | |
|----|-----------------------|---|---|
| a) | $n=1 \rightarrow n=2$ | : | $\Delta E = 3/8$ u.a. soit $8.23 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ |
| | $n=1 \rightarrow n=3$ | : | $\Delta E = 4/9$ u.a. soit $9.75 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ |
| | $n=1 \rightarrow n=4$ | : | $\Delta E = 15/32$ u.a. soit $10.29 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ |

qui se situent dans l'ultra-violet lointain (voir les caractéristiques des différentes zones spectrales - 1^{ère} page).

b) Le niveau d'énergie $n=2$ éclate en deux niveaux situés, par rapport au niveau d'énergie initial, à $-2A'$ et $+A'$ où A' figure la constante de couplage spin-orbite. Comme, à chacun de ces niveaux d'énergie, sont associés des orbitales $2p$ (ou des combinaisons linéaires d'orbitales $2p$), les transitions vers $1s$ demeurent permises. La séparation du doublet observé est égale à $3A'$, d'où $A'=0,122 \text{ cm}^{-1}$ (figure 4.5).

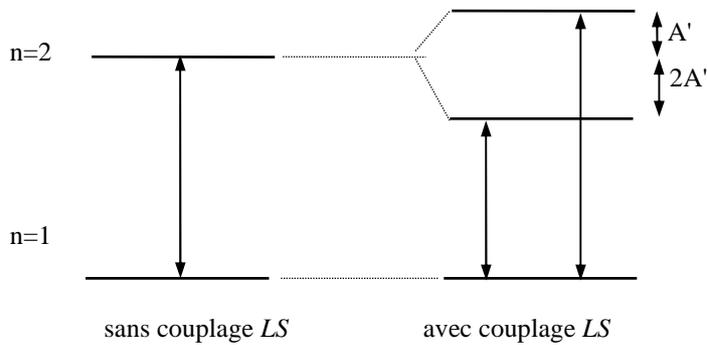


Figure 4.5

c) $1s : L=0, S=1/2, J=1/2$; terme spectral : $^2S_{1/2}$

$2p : L=1, S=1/2, J=3/2$; terme spectral : $^2P_{3/2}$

donc $\Delta J=1$ en conformité avec la règle de sélection mentionnée dans l'énoncé.

Exercice 4.2

Configuration $(1s)^2$: $^1S \quad L=0, S=0, J=0$

Configuration $(1s)^1(2s)^1$: $^3S \quad L=0, S=1, J=0$ (triplet)

$^1S \quad L=0, S=0, J=0$ (singulet)

Aucune transition n'est autorisée entre ces trois niveaux d'énergie.

Exercice 4.3

Se référer aux règles de sélection dans l'atome à un électron, celles-ci provenant des propriétés des harmoniques sphériques.

$$|\Delta J| = 1 \quad |\Delta M| = 0 \text{ ou } 1.$$

Exercice 4.4

1)
$$\mu = [\alpha_0 + \alpha_1 \cos(2\pi\nu_b t)] E \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$\alpha_0 E \cos 2\pi\nu_0 t$: diffusion Rayleigh

$$\alpha_1 E \cos(2\pi\nu_b t) \cos(2\pi\nu_0 t) = \frac{\alpha_1 E}{2} \left[\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_b)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_b)t \right] : \text{diffusion Raman}$$

2) Le moment dipolaire étant proportionnel à la polarisabilité, il suffit en principe de remplacer $\frac{\partial \alpha}{\partial q_b}$ par $\frac{\partial \mu}{\partial q_b}$

. En fait, la polarisabilité est une quantité tensorielle et l'établissement des règles de sélection nécessiterait une étude plus complète.

Problème 4.2.

$$1) \text{Etat } |0\rangle : \quad \Psi_0^{(0)} = \prod_a \phi(q_a, 0) \quad E_0^{(0)} = \sum_a h\nu_a/2$$

$$\text{Etat } |b,1\rangle : \quad \Psi_{b,1}^{(0)} = \phi(q_b, 1) \prod_{a \neq b} \phi(q_a, 0) \quad E_{b,1}^{(0)} = 3h\nu_b/2 + \sum_{a \neq b} h\nu_a/2$$

$$\text{Etat } |c,2\rangle : \quad \Psi_{c,2}^{(0)} = \phi(q_c, 2) \prod_{a \neq c} \phi(q_a, 0) \quad E_{c,2}^{(0)} = 5h\nu_c/2 + \sum_{a \neq c} h\nu_a/2$$

2) La correction de l'énergie au premier ordre peut s'écrire :

$$\sum_{a',b',c'} f_{a',b',c'} \left\langle \prod_a \phi(q_a, r_a) \left| q_{a'} q_{b'} q_{c'} \right| \prod_a \phi(q_a, r_a) \right\rangle$$

$a' \neq b' \neq c'$: $q_{a'}$ n'agit que sur $\phi(q_{a'}, r_{a'})$ et intervient dans l'expression ci-dessus par le produit scalaire

$\langle \phi(q_{a'}, r_{a'}) | q_{a'} | \phi(q_{a'}, r_{a'}) \rangle$, qui est égal à zéro du fait des propriétés de parité des différents termes. La correction de l'énergie est donc nulle.

$a'=b' \neq c'$: la correction de l'énergie est à nouveau nulle du fait de c' .

$a'=b'=c'$: ce qui conduit au terme $f_{a',a',a'} \langle \phi(q_{a'}, r_{a'}) | q_{a'}^3 | \phi(q_{a'}, r_{a'}) \rangle$. Comme $q_{a'}^3$ est impaire

(par rapport à $q_{a'}$) alors que $[\phi(q_{a'}, r_{a'})]^2$ est paire, l'intégrale sur $q_{a'}$ est nulle.

Dans tous les cas, la correction de l'énergie au premier ordre est nulle.

3) De façon générale, lorsque la correction de l'énergie au premier ordre est nulle, l'énergie corrigée au deuxième ordre s'écrit (voir annexe 1.1)

$$E_r = E_r^{(0)} + \sum_{k \neq r} \frac{|V_{kr}|^2}{E_r^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

où V est ici de la forme $\sum_{a,b,c} f_{a,b,c} q_a q_b q_c$. On ne retiendra dans la sommation ci-dessus que les termes dont le

dénominateur est égal à $\pm (E_{b,1}^{(0)} - E_{c,2}^{(0)})$, ce qui conduira à une énergie corrigée de la forme

$$E_{b,1} = E_{b,1}^{(0)} + \Delta \quad \text{et} \quad E_{c,2} = E_{c,2}^{(0)} - \Delta$$

avec
$$\Delta = \frac{|V_{(b,1),(c,2)}|^2}{E_{b,1}^{(0)} - E_{c,2}^{(0)}}$$

Les seuls termes de V susceptibles de conduire à une valeur de Δ non nulle sont :

- $f_{b,b,c}$; $f_{b,c,b}$; $f_{c,b,b}$ qui font intervenir les produits scalaires

$\langle \phi(q_b,0) | q_b^2 | \phi(q_b,1) \rangle \langle \phi(q_c,0) | q_c | \phi(q_c,2) \rangle$. Chacun de ces produits scalaires est nul.

- $f_{b,c,c}$; $f_{c,b,c}$; $f_{c,c,b}$ qui font intervenir les produits scalaires

$\langle \phi(q_b,0) | q_b | \phi(q_b,1) \rangle \langle \phi(q_c,0) | q_c^2 | \phi(q_c,2) \rangle$. Chacun de ces produits scalaires est

différent de zéro, conduisant à une valeur de Δ non nulle.

Les corrections de l'énergie sont schématisées ci-dessous (figure 4.6) :

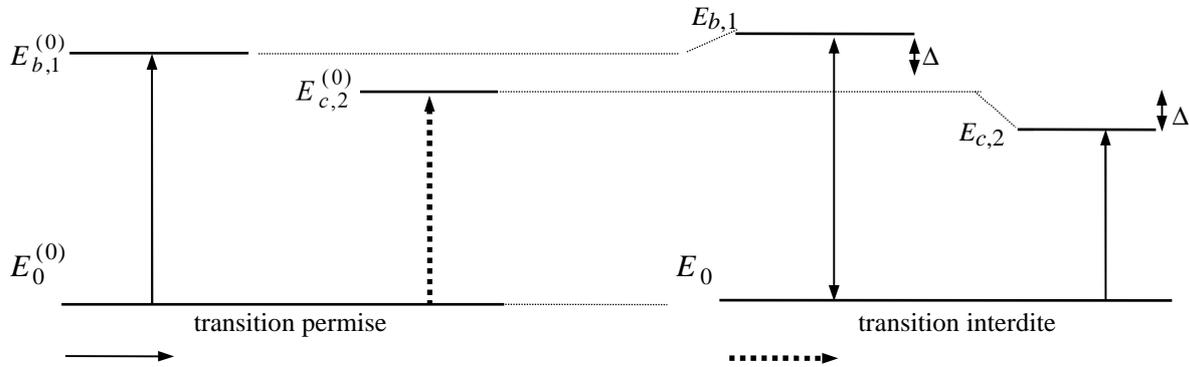


Figure 4.6

4) De façon générale, une fonction d'onde corrigée au premier ordre est de la forme (voir annexe 1.1)

$$\Psi_r = \Psi_r^{(0)} + \sum_{k \neq r} \frac{V_{kr}}{E_r^{(0)} - E_k^{(0)}} \Psi_k^{(0)}$$

En conformité avec (3) : $\Psi_{b,1} = \Psi_{b,1}^{(0)} + u \Psi_{c,2}^{(0)}$ et $\Psi_{c,2} = \Psi_{c,2}^{(0)} - u \Psi_{b,1}^{(0)}$

avec
$$u = \frac{V_{(b,1),(c,2)}}{E_{(b,1)}^{(0)} - E_{(c,2)}^{(0)}}$$

$\Psi_{c,2}$ comporte une contribution de $\Psi_{b,1}^{(0)}$ ce qui autorise la transition $|0\rangle \rightarrow |c,2\rangle$ en plus de la transition $|0\rangle \rightarrow |b,1\rangle$; on observe donc un doublet (doublet de Fermi) d'écartement 2Δ (voir figure 4.6)

Exercice 4.5

$$\hat{H}_0 |\alpha_1 \alpha_2\rangle = \frac{1}{2} (\nu_1 + \nu_2) |\alpha_1 \alpha_2\rangle \quad \hat{F}_z |\alpha_1 \alpha_2\rangle = (1) |\alpha_1 \alpha_2\rangle$$

$$\hat{H}_0 |\alpha_1 \beta_2\rangle = \frac{1}{2} (\nu_1 - \nu_2) |\alpha_1 \beta_2\rangle \quad \hat{F}_z |\alpha_1 \beta_2\rangle = (0) |\alpha_1 \beta_2\rangle$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_0|\beta_1\alpha_2\rangle &= \frac{1}{2}(-\nu_1 + \nu_2)|\beta_1\alpha_2\rangle & \hat{F}_z|\beta_1\alpha_2\rangle &= (0)|\beta_1\alpha_2\rangle \\ \hat{H}_0|\beta_1\beta_2\rangle &= -\frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2)|\beta_1\beta_2\rangle & \hat{F}_z|\beta_1\beta_2\rangle &= (-1)|\beta_1\beta_2\rangle\end{aligned}$$

Exercice 4.6

En vertu de la règle de sélection $\Delta M_k = \pm 1$, on observe les transitions :

$$|\alpha_1\alpha_2\rangle \rightarrow |\alpha_1\beta_2\rangle \text{ de fréquence } \nu_2.$$

$$|\alpha_1\alpha_2\rangle \rightarrow |\beta_1\alpha_2\rangle \text{ de fréquence } \nu_1.$$

$$|\alpha_1\beta_2\rangle \rightarrow |\beta_1\beta_2\rangle \text{ de fréquence } \nu_1.$$

$$|\beta_1\alpha_2\rangle \rightarrow |\beta_1\beta_2\rangle \text{ de fréquence } \nu_2.$$

Exercice 4.7

$\hat{H}_0 = \nu_0 \hat{F}_z$. L'opérateur associé au carré du moment cinétique commute séparément avec les opérateurs associés à chacune de ses composantes : $[\hat{F}^2, \hat{F}_z] = 0$ et par conséquent $[\hat{F}^2, \hat{H}_0] = 0$; les fonctions propres de \hat{H}_0 sont également fonctions propres de \hat{F}^2 . Comme \hat{F}^2 commute également avec l'opérateur de « transition », \hat{F}_x , les transitions ne peuvent avoir lieu qu'à l'intérieur d'un sous espace correspondant à la même valeur propre de \hat{F}^2 (voir problème de synthèse 5.8).

Chapitre 5

PROBLEMES DE SYNTHESE

Les problèmes 1 à 4 (inclus) ne requièrent que les connaissances du chapitre 1.

Les problèmes 5 à 9 (inclus), des chapitres 1 et 2.

Les problèmes 10 à 14 (inclus), des chapitres 1,2 et 3.

Les problèmes 15 à 20 font appel aux connaissances de la totalité de l'ouvrage.

Problème n° 1 : Double puits de potentiel

On considère le double puits de potentiel schématisé figure 5.1 (celui-ci peut être utilisé comme modèle lors de l'étude de l'inversion d'une molécule pyramidale comme l'ammoniac). Le potentiel est infini aux abscisses $x=-a-b/2$ et $x=a+b/2$. On s'intéresse au comportement d'un système d'énergie $E < V_0$.

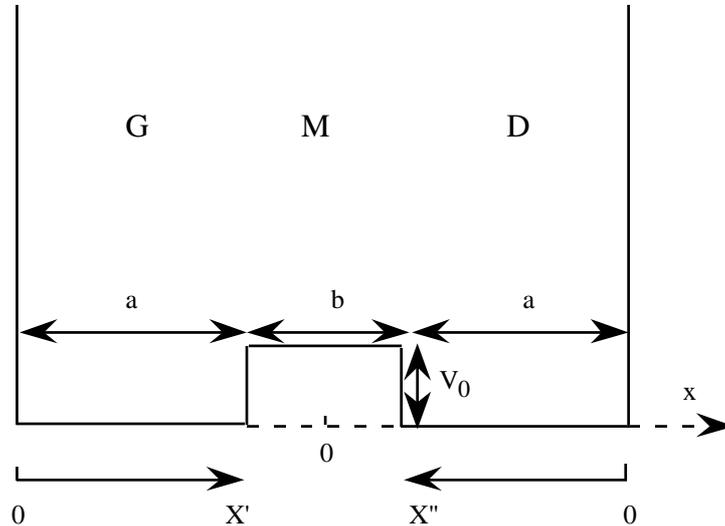


Figure 5.1

I - On établira l'expression des fonctions d'onde Ψ_G , Ψ_D et Ψ_M pour chacune des trois régions G , D et M en procédant comme indiqué ci-dessous et en utilisant les notations u et v :

$$u^2 = 2mE/\hbar^2 \quad v^2 = 2m(V_0 - E)/\hbar^2$$

On ne cherchera pas à normer ces fonctions.

- 1) Pour la région G , on fera le calcul par rapport à la coordonnée X' puis on effectuera le changement de variable $X' \rightarrow x$.
- 2) On procédera de façon similaire pour la région D en utilisant d'abord la coordonnée X'' .
- 3) On utilisera directement la variable x pour la région M .

II - On tiendra compte de la symétrie du potentiel par rapport à $x=0$.

- 1) Montrer que le coefficient λ_D intervenant dans Ψ_D est :
 - soit identique à celui de Ψ_G : $\lambda = \lambda_D = \lambda_G$ (solution symétrique)
 - soit égal à son opposé : $\lambda = \lambda_D = -\lambda_G$ (solution antisymétrique)

2) Montrer que ces mêmes considérations de symétrie imposent deux familles de fonctions Ψ_M , l'une symétrique par rapport à la transformation $x \rightarrow -x$, l'autre antisymétrique. On écrira alors ces fonctions de la façon la plus simple possible.

III - Etablir les relations qui résultent des conditions de raccordement aux abscisses $x=-b/2$ et $x=b/2$ pour la famille de fonctions symétriques et pour la famille de fonctions antisymétriques. Vérifier ce résultat en faisant tendre V_0 vers l'infini. En déduire que, lorsque V_0 est fini, les fonctions symétriques et antisymétriques correspondent à des valeurs distinctes de l'énergie.

Solution

I En se référant aux problèmes 1.1 et 1.2

- 1) $\Psi_G = \lambda_G \sin uX \Rightarrow \Psi_G = \lambda_G \sin u(x+a+b/2)$
- 2) $\Psi_D = \lambda_D \sin uX \Rightarrow \Psi_D = \lambda_D \sin u(-x+a+b/2)$
- 3) $\Psi_M = C' e^{vx} + C'' e^{-vx}$

II

- 1) $|\Psi_G|^2 = |\Psi_D|^2 \Rightarrow \lambda_D = \pm \lambda_G$
 $|\Psi_{M(x)}|^2 = |\Psi_{M(-x)}|^2 \Rightarrow C'' = \pm C'$

2) Solution symétrique

$$\Psi_G = \lambda \sin u(x+a+b/2) \quad \Psi_M = \mu(e^{vx} + e^{-vx}) \quad \Psi_D = \lambda \sin u(-x+a+b/2)$$

Solution antisymétrique

$$\Psi_G = \lambda \sin u(x+a+b/2) \quad \Psi_M = \mu(e^{vx} - e^{-vx}) \quad \Psi_D = -\lambda \sin u(-x+a+b/2)$$

III

On obtiendra le même résultat en considérant les conditions de raccordement pour $x = -b/2$ et $x = b/2$.

Solution symétrique :

$$\Psi_G(-b/2) = \Psi_M(-b/2) \text{ entraîne } \lambda \sin ua = \mu(e^{-vb/2} + e^{vb/2})$$

$$\frac{d}{dx} \Psi_G(-b/2) = \frac{d}{dx} \Psi_M(-b/2) \text{ entraîne } \lambda u \cos ua = \mu v(e^{-vb/2} - e^{vb/2}) \text{ d'où}$$

$$\tan u_S a = -\frac{u_S}{v} \frac{1 + e^{-vb}}{1 - e^{-vb}} = \frac{u_S}{v} \frac{e^{-vb} + 1}{e^{-vb} - 1}$$

Solution antisymétrique :

$$\tan u_A a = -\frac{u_A}{v} \frac{1 - e^{-vb}}{1 + e^{-vb}} = \frac{u_A}{v} \frac{e^{-vb} - 1}{e^{-vb} + 1}$$

pour $V_0 \rightarrow \infty$, $v \rightarrow \infty$ et $\tan u_S a = \tan u_A a = 0$. Par conséquent, $u_S = u_A = k\pi/a$; comme

$E = \hbar^2 u^2 / (2m)$ (cf. I) on a affaire à la même valeur de l'énergie, ce qui se conçoit parfaitement du fait que G et D deviennent identiques et indépendantes. En revanche, si V_0 est fini $\tan u_S a \neq \tan u_A a$ et les énergies correspondant aux deux types de fonction sont différentes.

Problème n° 2 : Puits de potentiel dissymétrique

On s'intéresse à la stabilité du deutéron. On appellera deutéron le noyau de deutérium qui est constitué d'un neutron et d'un proton supposés ponctuels, en interaction sous l'effet des forces nucléaires. Les deux particules ont la même masse M . Leur déplacement relatif est repéré par la coordonnée r (figure 5.2). Le potentiel d'interaction proton-neutron est isotrope et peut s'écrire :

$$\begin{array}{llll} 0 \leq r \leq r_0 & V = -V_0 & \text{région 1} & V_0 > 0 \\ r > r_0 & V = 0 & \text{région 2} & \\ r = 0 & V = \infty & & \end{array}$$

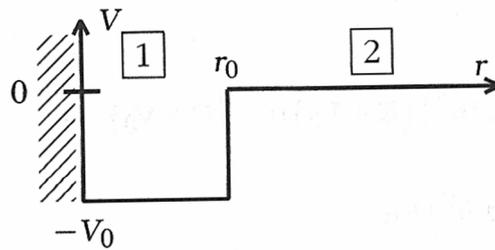


Figure 5.2

I - On considère le niveau fondamental lié au deutéron. La fonction d'onde correspondante est de symétrie sphérique, soit $\Psi = \Psi(r)$. Ecrire l'équation de Schrödinger dans les régions 1 et 2 (on notera que le système est constitué de deux particules et on rappelle que $\Delta\Psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2(r\Psi)}{\partial r^2}$).

II - Pour la résolution de l'équation de Schrödinger, on utilisera la fonction u définie par $u(r) = r \Psi(r)$. Donner l'expression des solutions $u(r)$ dans les régions 1 et 2. On considérera que $u(r)$ doit être nulle au point $r=0$ et l'on s'intéressera uniquement aux états liés ($E < 0$ et $|E| < V_0$).

III - Montrer que la recherche du niveau fondamental peut se ramener à la résolution de l'équation $\tan(Kr_0) = -K/k$ et l'on donnera les expressions de K et k .

IV - L'expérience permet d'accéder à la valeur de E , soit $E = -2,23$ Mev. Après avoir formulé l'équation précédente sous une forme maniable, on déduira, par approches numériques successives, la plus petite valeur de V_0 (en Mev) solution de cette équation.

On donne : $M = 1,67261 \cdot 10^{-27}$ kg, $r_0 = 1,7 \cdot 10^{-15}$ m, $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Js, $1 \text{ ev} = 1,6021 \cdot 10^{-19}$ J

Solution

I masse réduite $m = \frac{M}{2}$

Région 1 :
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} \right) - V_0\Psi = E\Psi$$

Région 2 :
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} \right) = E\Psi$$

II
$$\Psi = \frac{u}{r} \quad \frac{d\Psi}{dr} = \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - \frac{u}{r^2}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} = \frac{1}{r} \frac{d^2u}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{du}{dr} + \frac{2u}{r^3}$$

Région 1
$$\frac{d^2u}{dr^2} = -(2m/\hbar^2) (E + V_0)u \quad (E + V_0) > 0$$

Région 2
$$\frac{d^2u}{dr^2} = -(2m/\hbar^2) Eu$$

$$\Rightarrow u_1 = A_1 e^{iKr} + B_1 e^{-iKr} \quad \text{avec } K^2 = (E + V_0) \frac{M}{\hbar^2}$$

comme $u_1(0) = 0 \rightarrow u_1 = A \sin Kr$

$$\Rightarrow u_2 = A_2 e^{kr} + B_2 e^{-kr} \quad \text{avec } k^2 = -\frac{ME}{\hbar^2}$$

$\Psi(r) \rightarrow 0$ pour $r \rightarrow \infty$ $\Psi \propto \exp(r)$ qui l'emporte sur r donc $A_2 = 0$

$u_2 = B e^{-kr}$

III $u_1(r_0) = u_2(r_0) \Rightarrow A \sin Kr_0 = B e^{-kr_0}$

$\left(\frac{du_1}{dr}\right)_{r=r_0} = \left(\frac{du_2}{dr}\right)_{r=r_0} \Rightarrow AK \cos Kr_0 = -Bk e^{-kr_0}$

d'où $\tan(Kr_0) = -\frac{K}{k}$

IV L'équation précédente peut se mettre sous la forme :

$$\tan \left[\frac{r_0}{\hbar} \sqrt{-ME} \sqrt{-\frac{V_0}{E} - 1} \right] = -\sqrt{-\frac{V_0}{E} - 1} \quad \text{ou } \tan \alpha x = -x$$

avec $\alpha = \frac{r_0}{\hbar} \sqrt{-ME} = 0,3943$ et $x = \sqrt{-\frac{V_0}{E} - 1}$

Comme $\tan \alpha x < 0$, la plus petite valeur de x satisfaisant à l'équation ci-dessus est telle que

$\frac{\pi}{2} \leq \alpha x \leq \pi$ donc telle que $3,98 \leq x \leq 7,97$

x	4	5	4,5	4,6	4,55	4,54	4,53	
$\tan \alpha x$	-156	-2,36	-4,84	-4,03	-4,40	-4,48	-4,57	$\Rightarrow x \approx 4,53$

On en déduit que $x \approx 4,53$ d'où $-\frac{V_0}{E} \approx 21,52$ et $V_0 \approx 48 \text{ Mev}$.

Problème n° 3 : Les deux formes de la molécule d'ammoniac

On considère la molécule d'ammoniac qui peut exister sous deux formes équivalentes G ou D schématisées figure 5.3.



Figure 5.3

(l'origine de la variable x correspond à la position de l'atome d'azote ; le passage d'une forme à l'autre relève d'un processus du type « effet tunnel »). Les fonctions d'onde décrivant ces deux états seront notées

$$\psi_G = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_S - \psi_A)$$

et
$$\psi_D = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_S + \psi_A)$$

ψ_S et ψ_A étant les fonctions propres d'un hamiltonien simplifié \hat{H}_0 tel que

$$\hat{H}_0 \psi_S = (E_0 - a) \psi_S$$

$$\hat{H}_0 \psi_A = (E_0 + a) \psi_A$$

I - Expliquer pourquoi ψ_G et ψ_D , combinaisons linéaires de ψ_S et ψ_A , ne peuvent pas être fonctions propres de \hat{H}_0 .

II - Etablir la matrice associée à \hat{H}_0

1) dans la base (ψ_S, ψ_A)

2) dans la base (ψ_G, ψ_D)

III - Le moment dipolaire μ de l'ammoniac est orienté selon $-x$ et $+x$ pour les formes G et D , respectivement. On applique un champ électrique \mathcal{E} selon $+x$.

1) Sachant que l'énergie d'interaction V entre un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ et un moment dipolaire est de la forme $V = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}$, établir la forme de la matrice associée à V dans la base (ψ_G, ψ_D) . On supposera que

$\langle \psi_G | \mu | \psi_G \rangle = \langle \psi_D | \mu | \psi_D \rangle = \mu_0$ (dans les produits scalaires, μ n'est pas signé) et on désignera par η la quantité $\mu_0 \mathcal{E}$.

2) Construire la matrice associée à l'hamiltonien total $\hat{H}_0 + \hat{V}$ sur la base (ψ_G, ψ_D) . En supposant $\eta \gg a$ (champ fort), indiquer la valeur de l'énergie de l'état fondamental ainsi que la fonction d'onde qui lui est associée. Commenter ce résultat.

3) A l'aide de la matrice de passage $(\psi_G, \psi_D) \rightarrow (\psi_S, \psi_A)$, établir la matrice associée à l'hamiltonien total dans la base (ψ_S, ψ_A) . Rechercher les valeurs propres de cette matrice et retrouver le résultat de la question précédente (en ce qui concerne l'énergie).

Solution

I ψ_S et ψ_A correspondent à deux valeurs propres *différentes* de \hat{H}_0 ce qui interdit que la somme ou la différence de ces fonctions soit fonction propre de \hat{H}_0 .

II

1)

$$\begin{pmatrix} E_0 - a & 0 \\ 0 & E_0 + a \end{pmatrix}$$

$$2) \hat{H}_0 \psi_G = \frac{1}{\sqrt{2}}(E_0 - a)\psi_S - \frac{1}{\sqrt{2}}(E_0 + a)\psi_A$$

$$\text{Comme } \psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_D + \psi_G) \text{ et } \psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_D - \psi_G),$$

$$\hat{H}_0 \psi_G = E_0 \psi_G - a \psi_D$$

$$\text{De même } \hat{H}_0 \psi_D = E_0 \psi_D - a \psi_G$$

D'où la matrice associée à \hat{H}_0 dans la base (ψ_G, ψ_D)

$$\begin{pmatrix} E_0 & -a \\ -a & E_0 \end{pmatrix}$$

III

$$1) \begin{pmatrix} \eta & 0 \\ 0 & -\eta \end{pmatrix}$$

$$2) \begin{pmatrix} E_0 + \eta & -a \\ -a & E_0 - \eta \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} E_0 + \eta & 0 \\ 0 & E_0 - \eta \end{pmatrix}$$

L'état fondamental d'énergie $E_0 - \eta$ est associé à ψ_D . L'application d'un champ électrique favorise la forme pour laquelle il est colinéaire au moment dipolaire.

$$3) \text{matrice de passage } \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \text{ d'où } [H] = \begin{pmatrix} E_0 - a & -\eta \\ -\eta & E_0 + a \end{pmatrix}$$

qui a pour valeurs propres $E_0 - \sqrt{a^2 + \eta^2}$ et $E_0 + \sqrt{a^2 + \eta^2}$.

Si $\eta \gg a$, la première de ces valeurs propres est très proche de $E_0 - \eta$.

Problème n° 4 : Modèle de deux oscillateurs pour l'étude de l'interaction de Van der Waals

On considère un oscillateur pour lequel x représente la position instantanée d'une particule de masse m par rapport à un point fixe O et tel que sa position d'équilibre corresponde à $x=0$ (on ne se préoccupe dans tout ce problème que des déplacements selon la seule direction x). On désignera par k la constante de force.

I - Ecrire l'hamiltonien de ce système.

II - On recherche une fonction d'onde de la forme

$$\psi = N \exp(-ax^2)$$

Après avoir indiqué la signification de N , calculer a . En supposant que ψ décrit l'état fondamental, déterminer l'énergie correspondante et l'exprimer en fonction de ν_0 , fréquence caractéristique de l'oscillateur en mécanique classique.

III - On considère alors deux oscillateurs identiques au précédent dont les points fixes O_1 et O_2 sont séparés par la distance R . On suppose que ces deux oscillateurs sont couplés par une interaction d'origine électrique de la forme Ax_1x_2/R^3 (où x_1 et x_2 représentent respectivement l'élongation de l'oscillateur 1 et de l'oscillateur 2; A est une constante).

1) Ecrire l'hamiltonien complet de ce nouveau système (constitué des deux oscillateurs couplés).

2) Montrer que, moyennant le changement de variables ($u = x_1+x_2$; $v=x_2-x_1$), l'hamiltonien total peut se mettre sous la forme $\hat{H}'(u) + \hat{H}''(v)$ où \hat{H}' et \hat{H}'' sont des hamiltoniens du même type que celui établi en (I).

Indiquer la masse effective et la constante de force effective pour chacun de ces deux hamiltoniens.

IV - Dédurre des résultats précédents la valeur de l'énergie de l'état fondamental (pour ce système de deux oscillateurs couplés). En effectuant un développement limité au deuxième ordre par rapport à $1/R^3$, montrer qu'elle diffère de celle du système sans interaction par un terme en $1/R^6$ (interaction de Van der Waals).

On rappelle que $(1 \pm x)^\alpha = 1 \pm \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2!} x^2 + \dots$

Solution

$$I \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

II N : coefficient de normation

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -2a\psi + 4a^2x^2\psi ; \text{ en reportant dans l'équation de Schrödinger :}$$

$$E = \frac{\hbar^2}{m} a + x^2 \left(\frac{k}{2} - \frac{2\hbar^2 a^2}{m} \right)$$

E ne doit pas dépendre de x d'où $a = \frac{\sqrt{km}}{2\hbar}$.

Finalement $E = \frac{1}{2}h\nu_0$ avec $\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$

$$\text{III 1) } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{1}{2}kx_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{1}{2}kx_2^2 + \frac{A}{R^3}x_1x_2$$

$$2) \quad x_1 = (u-v)/2 \quad ; \quad x_2 = (u+v)/2$$

$$\frac{d^2}{dx_1^2} = \frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial^2}{\partial v^2} - 2\frac{\partial^2}{\partial u\partial v} \quad ; \quad \frac{d^2}{dx_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial^2}{\partial v^2} + 2\frac{\partial^2}{\partial u\partial v}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{1}{4}\left(k + \frac{A}{R^3}\right)u^2 - \frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial^2}{\partial v^2} + \frac{1}{4}\left(k - \frac{A}{R^3}\right)v^2$$

$$\text{d'où } \hat{H} = \hat{H}'(u) + \hat{H}''(v)$$

$$\text{avec } m' = m'' = \frac{m}{2} \quad ; \quad k' = \frac{1}{2}\left(k + \frac{A}{R^3}\right) \quad ; \quad k'' = \frac{1}{2}\left(k - \frac{A}{R^3}\right)$$

\hat{H} se décomposant selon la somme de deux hamiltoniens indépendants, l'énergie de l'état fondamental est égale à la somme des énergies de l'état fondamental correspondant à chaque hamiltonien :

$$E = \frac{h}{4\pi} \left(\sqrt{\frac{k}{m} + \frac{A}{mR^3}} + \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{A}{mR^3}} \right)$$

Développement au second ordre :

$$E = h\nu_0 - \frac{h\nu_0 A^2}{8k^2 R^6}$$

Problème n° 5 : Structure fine de rotation dans les spectres de vibration

L'orientation d'une molécule diatomique, de longueur u , est définie par les angles polaires θ et φ . On suppose que son centre de gravité coïncide avec l'origine du trièdre de référence.

I - Ecrire (sans démonstration) l'hamiltonien de rotation en y faisant apparaître le moment d'inertie. Quelles en sont les fonctions propres et les valeurs propres? On rappellera que ces dernières dépendent d'un seul nombre quantique (noté ici J) alors que les fonctions propres dépendent de deux nombres quantiques (notés J et M). On indiquera les valeurs possibles de J et M ainsi que l'ordre de dégénérescence de chaque niveau d'énergie.

II - Rappeler la forme de l'hamiltonien de vibration. On notera Δu l'élongation et r le nombre quantique dont dépendent ses fonctions propres.

$$(\phi_{r=0} \propto \exp[-\alpha^2 (\Delta u)^2] \text{ et } \phi_{r=1} \propto (\Delta u) \exp[-\alpha^2 (\Delta u)^2], \alpha \text{ étant une constante})$$

Quelles sont les valeurs propres correspondantes?

III - On considère un hamiltonien gouvernant à la fois la rotation et les vibrations d'une molécule diatomique. En supposant qu'il n'existe aucun terme de couplage entre ces deux mouvements, quelles sont les valeurs propres et les fonctions propres de cet hamiltonien? Montrer que ces dernières sont caractérisées par les trois nombres quantiques r , J et M .

IV - Une transition entre deux états définis par $\psi_{r,J,M}$ et $\psi_{r',J',M'}$ peut avoir lieu si l'une des composantes de : $\langle \psi_{r',J',M'} | \Delta \hat{u} | \psi_{r,J,M} \rangle$ est non nulle. Montrer que la transition $(r=0, J=0, M=0) \rightarrow (r=1, J=1, M=0)$ est permise. On indiquera, au moyen de calculs appropriés, quelle est la composante concernée. Calculer en cm^{-1} l'inverse de la longueur d'onde de la radiation induisant cette transition pour la molécule de CO ($k = 18,7 \cdot 10^5$ dynes/cm, $u = 1,161 \text{ \AA}$, $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-27}$ erg.s).

V - De façon générale, l'évaluation de ces intégrales conduit aux règles de sélection (transitions permises) suivantes : $\Delta r = 1$, $\Delta J = \pm 1$. Donner l'expression de la fréquence des transitions pour lesquelles r passe de 0 à 1. Sachant que leur intensité est proportionnelle à $N_J \exp(-E_J/kT)$, où N_J et E_J représentent respectivement la multiplicité (ordre de dégénérescence) et l'énergie du niveau rotationnel le plus élevé (pour la transition considérée), prévoir que le spectre de rotation-vibration se compose de deux familles de raies symétriques par rapport à ν_0 . Quelles grandeurs moléculaires permet-il d'atteindre?

Solution

I $\hat{H}_{rot} = \hat{L}^2 / (2I)$; valeurs propres : $E_{rot} = (\hbar^2 / 2I) J(J+1)$, où I est le moment d'inertie.

Fonctions propres : harmoniques sphériques $Y_J^M(\theta, \varphi)$ avec $J = 0, 1, 2, \dots$; $-J \leq M \leq J$. Dégénérescence d'ordre $(2J+1)$

Problème n° 6 : Opérateurs de rotation (cas d'un spin 1/2)

On considère un opérateur \hat{I}_z dont les fonctions propres, notées $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$, correspondent aux valeurs propres $+1/2$ et $-1/2$, respectivement.

I - Etablir la matrice associée à \hat{I}_z sur la base $\{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$

II - Les opérateurs \hat{I}_+ et \hat{I}_- possèdent les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \hat{I}_+ |\alpha\rangle &= 0 & \hat{I}_+ |\beta\rangle &= |\alpha\rangle \\ \hat{I}_- |\alpha\rangle &= |\beta\rangle & \hat{I}_- |\beta\rangle &= 0 \end{aligned}$$

Sachant que $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ et $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$, en déduire les matrices associées aux opérateurs \hat{I}_x et \hat{I}_y .

III - Etablir la matrice associée à \hat{I}_x^2 , puis à \hat{I}_x^3 , \hat{I}_x^4 etc... Quelle(s) est(sont) la(les) valeur(s) propre(s) de l'opérateur $\hat{I}^2 = \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2$?

IV - On définit l'opérateur $\hat{R} = e^{i\theta\hat{I}_x}$ par

$$\hat{R} = \hat{E} + i\theta\hat{I}_x + \frac{(i\theta)^2}{2!}\hat{I}_x^2 + \frac{(i\theta)^3}{3!}\hat{I}_x^3 + \dots$$

où \hat{E} est l'identité. Exprimer \hat{R} en fonction de \hat{E} et \hat{I}_x en utilisant les résultats de (III). On rappelle que :

$$\sin u = u - \frac{u^3}{3!} + \frac{u^5}{5!} + \dots \text{ et } \cos u = 1 - \frac{u^2}{2!} + \frac{u^4}{4!} + \dots$$

V - Retrouver ce résultat en exprimant $e^{i\theta\hat{I}_x}$

a) dans la base des fonctions propres de \hat{I}_x

b) puis dans la base initiale $\{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$.

VI - En s'appuyant sur l'expression précédemment obtenue pour \hat{R} et en ayant remarqué que $\hat{I}_x\hat{I}_z = -\frac{i}{2}\hat{I}_y$

et $\hat{I}_x\hat{I}_y = \frac{i}{2}\hat{I}_z$ montrer que

$$e^{-i\theta\hat{I}_x}\hat{I}_xe^{i\theta\hat{I}_x} = \hat{I}_x$$

$$e^{-i\theta\hat{I}_x}\hat{I}_ye^{i\theta\hat{I}_x} = \cos\theta\hat{I}_y + \sin\theta\hat{I}_z$$

$$e^{-i\theta\hat{I}_x}\hat{I}_ze^{i\theta\hat{I}_x} = \cos\theta\hat{I}_z - \sin\theta\hat{I}_y$$

Ces relations traduisent les propriétés de rotation de l'opérateur \hat{R} .

Solution

I

$$[I_z] = (1/2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

II

$$[I_x] = (1/2) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad [I_y] = (i/2) \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

III

$$[I_x^2] = (1/4)[E] \quad ([E]: \text{matrice identité})$$

$$[I_x^3] = (1/4)[I_x]; \quad [I_x^4] = (1/6)[E]; \quad [I_x^5] = (1/16)[I_x] \dots$$

$$\text{d'où } \hat{I}_x^{2k+1} = (1/2)^{2k} \hat{I}_x \text{ et } \hat{I}_x^{2k} = (1/2)^{2k} \hat{E}$$

$$\text{Comme } [I_y^2] = [I_z^2] = (1/4)[E], \quad \hat{I}^2 = (3/4)\hat{E} \quad (\text{valeurs propres de } \hat{I}^2 : 3/4)$$

IV

$$\hat{R} = \hat{E} \left[1 - \frac{\theta^2}{2!} \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{\theta^4}{4!} \left(\frac{1}{2}\right)^4 + \dots \right] \\ + i\hat{I}_x \left[\theta - \frac{\theta^3}{3!} \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{\theta^5}{5!} \left(\frac{1}{2}\right)^4 + \dots \right]$$

$$\text{d'où } \hat{R} = \cos(\theta/2)\hat{E} + 2i \sin(\theta/2)\hat{I}_x$$

V

$$\text{a) } [e^{i\theta I_x}] = \begin{pmatrix} e^{i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\theta/2} \end{pmatrix} \quad (\text{du fait des valeurs propres de } I_x : 1/2, -1/2)$$

$$\text{b) matrice des vecteurs propres } S = 1/\sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

d'où $[e^{i\theta I_x}]$ dans la base $(|\alpha\rangle, |\beta\rangle)$:

$$[e^{i\theta I_x}] = (1/2) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\theta/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & i \sin(\theta/2) \\ i \sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{pmatrix}$$

$$\text{d'où : } e^{i\theta \hat{I}_x} = \cos(\theta/2)\hat{E} + 2i \sin(\theta/2)\hat{I}_x$$

VI La première relation est évidente (tous les opérateurs commutent). La deuxième et la troisième relation se traitent de façon similaire.

Deuxième relation :

$$\left(\cos(\theta/2)\hat{E} - 2i \sin(\theta/2)\hat{I}_x \right) \hat{I}_y \left(\cos(\theta/2)\hat{E} + 2i \sin(\theta/2)\hat{I}_x \right) \\ = \cos^2(\theta/2)\hat{I}_y + 4 \sin^2(\theta/2)\hat{I}_x \hat{I}_y \hat{I}_x - 2i \sin(\theta/2) \cos(\theta/2)\hat{I}_x \hat{I}_y + 2i \sin(\theta/2) \cos(\theta/2)\hat{I}_y \hat{I}_x \\ = \cos \theta \hat{I}_y + \sin \theta \hat{I}_z$$

Problème n° 7 : Zero-field splitting

On considère un système de deux spins 1/2 régi par l'hamiltonien :

$$\hat{H} = D(\hat{S}_z^2 - 2\hat{E}/3) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

\hat{S}_x, \hat{S}_y et \hat{S}_z représentent les opérateurs associés aux composantes du moment de spin total

(i.e. : $\hat{S}_x = \hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x}$) et \hat{E} l'opérateur identité. D et E sont des constantes relatives à l'interaction dipolaire

des deux spins. On notera $(|\alpha_1 \rangle, |\beta_1 \rangle)$ et $(|\alpha_2 \rangle, |\beta_2 \rangle)$ les fonctions propres des opérateurs \hat{S}_{1z} et \hat{S}_{2z} ,

respectivement (dans tout ce problème, on omettra le facteur \hbar ; i.e. :

$\hat{S}_{1z}|\alpha_1 \rangle = (1/2)|\alpha_1 \rangle$, $\hat{S}_{1z}|\beta_1 \rangle = (-1/2)|\beta_1 \rangle$. On rappelle que \hat{S}_{1x} et \hat{S}_{1y} peuvent s'exprimer à l'aide

des opérateurs de montée et de descente \hat{S}_{1+} et \hat{S}_{1-} : $S_{1x} = (\hat{S}_{1+} + \hat{S}_{1-})/2$, $S_{1y} = (\hat{S}_{1+} - \hat{S}_{1-})/(2i)$.

I - On considère les trois fonctions de base suivantes (état triplet) : $\eta_1 = |\alpha_1 \alpha_2 \rangle$,

$$\eta_0 = (1/\sqrt{2})(|\alpha_1 \beta_2 \rangle + |\beta_1 \alpha_2 \rangle), \quad \eta_{-1} = |\beta_1 \beta_2 \rangle.$$

Déterminer l'action de \hat{S}_x, \hat{S}_y et \hat{S}_z sur chacune de ces trois fonctions puis celle de \hat{S}_x^2, \hat{S}_y^2 et \hat{S}_z^2 .

Déterminer également l'action de \hat{S}_x^2, \hat{S}_y^2 et \hat{S}_z^2 sur les fonctions $(1/\sqrt{2})(\eta_1 + \eta_{-1})$ et $(1/\sqrt{2})(\eta_1 - \eta_{-1})$.

Exprimer chaque résultat à l'aide des fonctions η .

II - En déduire les fonctions propres et les valeurs propres ("zero-field splitting") de \hat{H} . Etablir le diagramme des énergies ($D > 0, E < 0$ et $|D| > |E|$) et en déduire les fréquences des transitions qui ne peuvent intervenir que si $\langle \psi | \hat{S}_u | \phi \rangle \neq 0$ avec $u = x, y$ ou z et où ψ et ϕ représentent deux fonctions propres de \hat{H} .

Solution

I

$$\hat{S}_x = \hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x} = 1/2(\hat{S}_{1+} + \hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2+} + \hat{S}_{2-})$$

$$\hat{S}_x |\alpha_1 \alpha_2 \rangle = (1/2)(|\alpha_1 \beta_2 \rangle + |\beta_1 \alpha_2 \rangle) = (1/\sqrt{2})\eta_0$$

$$\hat{S}_x (1/\sqrt{2})(|\alpha_1 \beta_2 \rangle + |\beta_1 \alpha_2 \rangle) = (1/\sqrt{2})(|\beta_1 \beta_2 \rangle + |\alpha_1 \alpha_2 \rangle) = (1/\sqrt{2})(\eta_1 + \eta_{-1})$$

$$\hat{S}_x |\beta_1 \beta_2 \rangle = (1/2)(|\alpha_1 \beta_2 \rangle + |\beta_1 \alpha_2 \rangle) = (1/\sqrt{2})\eta_0$$

$$S_x^2 \eta_1 = (1/2)(\eta_1 + \eta_{-1}) \quad S_x^2 \eta_0 = \eta_0 \quad S_x^2 \eta_{-1} = (1/2)(\eta_1 + \eta_{-1})$$

$$\hat{S}_y = \hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2y} = (1/2i)(\hat{S}_{1+} - \hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2+} - \hat{S}_{2-})$$

$$\hat{S}_y |\alpha_1 \alpha_2 \rangle = (i/\sqrt{2})\eta_0$$

$$\hat{S}_y (1/\sqrt{2})(|\alpha_1 \beta_2 \rangle + |\beta_1 \alpha_2 \rangle) = (1/i\sqrt{2})(-|\beta_1 \beta_2 \rangle + |\alpha_1 \alpha_2 \rangle) = (i/\sqrt{2})(\eta_{-1} - \eta_1)$$

$$\hat{S}_y |\beta_1 \beta_2 \rangle = (-i/\sqrt{2})\eta_0$$

$$S_y^2 \eta_1 = (1/2)(\eta_1 - \eta_{-1}) \quad S_y^2 \eta_0 = \eta_0 \quad S_y^2 \eta_{-1} = (1/2)(\eta_{-1} - \eta_1)$$

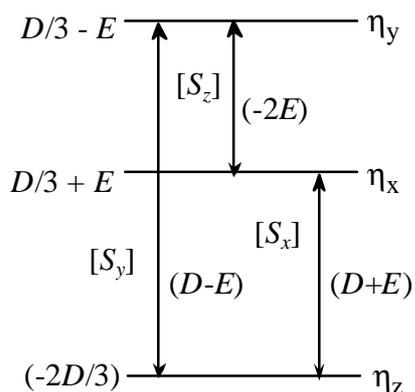
$$\begin{aligned}
\hat{S}_z &= \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} \\
\hat{S}_z |\alpha_1 \alpha_2\rangle &= \eta_1 \\
\hat{S}_z (1/\sqrt{2})(|\alpha_1 \beta_2\rangle + |\beta_1 \alpha_2\rangle) &= 0 \\
\hat{S}_z |\beta_1 \beta_2\rangle &= -\eta_{-1} \\
S_z^2 \eta_1 &= \eta_1 \quad S_z^2 \eta_0 = 0 \quad S_z^2 \eta_{-1} = \eta_{-1}
\end{aligned}$$

II

$$\begin{aligned}
\hat{S}_x^2 (1/\sqrt{2})(\eta_1 + \eta_{-1}) &= (1/\sqrt{2})(\eta_1 + \eta_{-1}) & \hat{S}_x^2 (1/\sqrt{2})(\eta_1 - \eta_{-1}) &= 0 & \hat{S}_x^2 \eta_0 &= \eta_0 \\
\hat{S}_y^2 (1/\sqrt{2})(\eta_1 - \eta_{-1}) &= (1/\sqrt{2})(\eta_1 - \eta_{-1}) & \hat{S}_y^2 (1/\sqrt{2})(\eta_1 + \eta_{-1}) &= 0 & \hat{S}_y^2 \eta_0 &= \eta_0 \\
\hat{S}_z^2 (1/\sqrt{2})(\eta_1 + \eta_{-1}) &= (1/\sqrt{2})(\eta_1 + \eta_{-1}) & \hat{S}_z^2 (1/\sqrt{2})(\eta_1 - \eta_{-1}) &= (1/\sqrt{2})(\eta_1 - \eta_{-1}) & \hat{S}_z^2 \eta_0 &= 0
\end{aligned}$$

avec $\eta_z = \eta_0$; $\eta_x = (1/\sqrt{2})(\eta_1 + \eta_{-1})$ et $\eta_y = (1/\sqrt{2})(\eta_1 - \eta_{-1})$

$$\hat{H}\eta_0 = (-2D/3)\eta_0 \quad ; \quad \hat{H}\eta_y = (D/3 - E)\eta_y \quad ; \quad \hat{H}\eta_x = (D/3 + E)\eta_x$$



(entre crochets : opérateur à l'origine de la transition correspondante)

Figure 5.5

Problème n° 8 : Système de deux spins équivalents

I - On rappelle que les opérateurs \hat{L}^2 et \hat{L}_z (associés respectivement au carré du moment cinétique et à sa composante selon l'axe z) commutent.

Qu'en résulte-t-il pour leurs fonctions propres ?

Quelles relations existent entre les valeurs propres de \hat{L}^2 et de \hat{L}_z ?

II - On considère un opérateur $\hat{I}_z = \frac{\hat{L}_z}{\hbar}$ (associé au moment de spin) dont les seules fonctions propres notées $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ correspondent respectivement aux valeurs propres 1/2 et -1/2. Quelles sont les fonctions propres et les valeurs propres de l'opérateur $\hat{I}^2 = \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}$?

III - On considère un système comportant deux particules. On désignera par $\hat{F}_z = \hat{I}_{z_1} + \hat{I}_{z_2}$ l'opérateur associé à la composante selon z du moment de spin total et par $\hat{F}^2 = (\hat{I}_1 + \hat{I}_2)^2$ l'opérateur associé au carré du moment de spin total. \hat{I}_{z_1} et \hat{I}_{z_2} possèdent les mêmes propriétés que l'opérateur \hat{I}_z de (II).

a) Quelles sont les fonctions propres et les valeurs propres de \hat{F}_z (on se souviendra que \hat{F}_z se présente sous la forme d'une somme de deux opérateurs indépendants) ?

b) Déterminer les fonctions propres communes à \hat{F}^2 et \hat{F}_z ainsi que les valeurs propres de \hat{F}^2 . Pour cela, on développera $\hat{F}^2 = (\hat{I}_1 + \hat{I}_2)^2$ en faisant intervenir $(\hat{I}_{+1}\hat{I}_{-2} + \hat{I}_{-1}\hat{I}_{+2})$ et on l'appliquera aux fonctions propres de \hat{F}_z , ce qui permettra d'établir la matrice associée à \hat{F}^2 (on rappelle que les opérateurs de montée $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ et $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$ sont tels que $\hat{I}_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle$ et $\hat{I}_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle$). Relier ce résultat aux propriétés rappelées en (I).

IV - On considère l'hamiltonien intervenant en résonance magnétique : $\hat{H} = \nu(\hat{I}_{z_1} + \hat{I}_{z_2}) + J\hat{I}_1\hat{I}_2$ où ν est la fréquence de résonance commune aux deux spins 1 et 2, et J une constante de couplage entre 1 et 2. Montrer que les fonctions propres définies en (IIIb) sont encore fonctions propres de \hat{H} . Calculer les valeurs propres de \hat{H} . En admettant que les seules transitions permises ont lieu entre états correspondant à la même valeur propre de \hat{F}^2 , que peut-on en déduire quant à la détermination de J par spectroscopie ?

Solution

I Il existe un système de fonctions propres communes aux deux opérateurs. Les valeurs propres de \hat{L}^2 sont de la forme $\ell(\ell+1)\hbar^2$ où ℓ est un entier ou un demi-entier alors que les valeurs propres de \hat{L}_z sont de la forme $m\hbar$ avec $-\ell \leq m \leq \ell$, m variant par pas de une unité dans cet intervalle.

II ℓ ne peut être égal qu'à 1/2 ; la valeur propre de \hat{I}^2 vaut donc 3/4.

III a) Système possible de fonctions propres de \hat{F}_z : $|\alpha_1\alpha_2\rangle$ avec pour valeur propre 1 ; $|\alpha_1\beta_2\rangle$ et $|\beta_1\alpha_2\rangle$ avec pour valeur propre 0 ; $|\beta_1\beta_2\rangle$ avec pour valeur propre -1. Ces fonctions ne sont pas forcément fonctions propres de \hat{F}^2 .

b) $\hat{F}^2 = \hat{I}_1^2 + \hat{I}_2^2 + 2\hat{I}_1\hat{I}_2 = \hat{I}_1^2 + \hat{I}_2^2 + 2\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2} + (\hat{I}_{+1}\hat{I}_{-2} + \hat{I}_{-1}\hat{I}_{+2})$ (les opérateurs notés \hat{I}_1 et \hat{I}_2 sont en fait des vecteurs).

$\hat{F}^2|\alpha_1\alpha_2\rangle = 2|\alpha_1\alpha_2\rangle$; $\hat{F}^2|\beta_1\beta_2\rangle = 2|\beta_1\beta_2\rangle$. Il en résulte que $|\alpha_1\alpha_2\rangle$ et $|\beta_1\beta_2\rangle$ sont fonctions propres de \hat{F}^2 avec 2 comme valeur propre.

En revanche, $\hat{F}^2|\alpha_1\beta_2\rangle = |\alpha_1\beta_2\rangle + |\beta_1\alpha_2\rangle$ et $\hat{F}^2|\beta_1\alpha_2\rangle = |\alpha_1\beta_2\rangle + |\beta_1\alpha_2\rangle$; $|\alpha_1\beta_2\rangle$ et $|\beta_1\alpha_2\rangle$ ne sont donc pas fonctions propres de \hat{F}^2 .

Trouver les fonctions propres de \hat{F}^2 issues de $|\alpha_1\beta_2\rangle$ et $|\beta_1\alpha_2\rangle$ implique que l'on recherche les vecteurs propres de la matrice associée à \hat{F}^2 construite sur le sous-espace $\{|\alpha_1\beta_2\rangle, |\beta_1\alpha_2\rangle\}$:

$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ dont les valeurs propres sont obtenues en résolvant l'équation séculaire $(1 - \lambda)^2 - 1 = 0$:

$\lambda=2$ avec pour composantes du vecteur propre $(1/\sqrt{2}; 1/\sqrt{2})$.

La fonction propre associée peut donc s'écrire $(1/\sqrt{2})(|\alpha_1\beta_2\rangle + |\beta_1\alpha_2\rangle)$

$\lambda=0$ avec pour composantes du vecteur propre $(1/\sqrt{2}; -1/\sqrt{2})$ et pour fonction propre associée $(1/\sqrt{2})(|\alpha_1\beta_2\rangle - |\beta_1\alpha_2\rangle)$.

Les fonctions propres communes à \hat{F}^2 et \hat{F}_z ainsi que les valeurs propres correspondantes (en conformité avec les propriétés générales rappelées en I) sont rassemblées dans le tableau 5.1.

		valeur propre de \hat{F}^2	valeur propre de \hat{F}_z
	$ \alpha_1\alpha_2\rangle$	2	1
état triplet	$(1/\sqrt{2})(\alpha_1\beta_2\rangle + \beta_1\alpha_2\rangle)$	2	0
	$ \beta_1\beta_2\rangle$	2	-1
état singulet	$(1/\sqrt{2})(\alpha_1\beta_2\rangle - \beta_1\alpha_2\rangle)$	0	0

Tableau 5.1

IV \hat{H} peut se mettre sous la forme $\nu(\hat{I}_{z1} + \hat{I}_{z2}) + J\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2} + (J/2)(\hat{I}_{+1}\hat{I}_{-2} + \hat{I}_{-1}\hat{I}_{+2})$

et être ainsi facilement appliqué aux fonctions ci-dessus :

$$\begin{aligned} \text{Etat triplet : } \quad \hat{H}|\alpha_1\alpha_2\rangle &= (\nu + J/4)|\alpha_1\alpha_2\rangle \\ \hat{H}(1/\sqrt{2})(|\alpha_1\beta_2\rangle + |\beta_1\alpha_2\rangle) &= (J/4)(1/\sqrt{2})(|\alpha_1\beta_2\rangle + |\beta_1\alpha_2\rangle) \\ \hat{H}|\beta_1\beta_2\rangle &= (-\nu + J/4)|\beta_1\beta_2\rangle \end{aligned}$$

Ces trois fonctions sont donc également fonctions propres de l'Hamiltonien

$$\text{Etat singulet : } \quad \hat{H}(1/\sqrt{2})(|\alpha_1\beta_2\rangle - |\beta_1\alpha_2\rangle) = (-3J/4)(1/\sqrt{2})(|\alpha_1\beta_2\rangle - |\beta_1\alpha_2\rangle)$$

Les seules transitions possibles ne peuvent être qu'internes à l'état triplet. Comme $(J/4)$ figure dans chacune des valeurs de l'énergie, $(J/4)$ disparaît lors du calcul de la fréquence de transition (différence entre deux valeurs de l'énergie). Il en résulte que la constante de couplage J ne peut être déterminée. Il s'agit là d'une propriété bien connue de spins dits « magnétiquement équivalents ». Le (ou les) couplage(s) interne(s) au sous-ensemble de spins magnétiquement équivalents n'intervient (n'interviennent) pas dans le spectre de résonance magnétique.

Problème n° 9 : Résonance magnétique de noyaux quadrupolaires

L'hamiltonien $\hat{H} = \nu_0 \hat{I}_z + Q \left[\cos^2 \theta \hat{I}_z^2 + \sin^2 \theta \hat{I}_x^2 + \sin \theta \cos \theta (\hat{I}_z \hat{I}_x + \hat{I}_x \hat{I}_z) \right]$ est exprimé en Hz. Il

régit le comportement d'un noyau de spin supérieur à 1/2, soumis à une interaction Zeeman (premier terme) et à une interaction quadrupolaire. On s'intéresse à un noyau de spin $I=1$, dont les vecteurs de base, notés $|m\rangle$ (ici : $|1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle$) sont tels que :

$$\hat{I}_z |m\rangle = m |m\rangle; \hat{I}^2 |m\rangle = 2 |m\rangle; \hat{I}_\pm |m\rangle = \sqrt{2} |m \pm 1\rangle \text{ ou } 0$$

On indique également qu'une transition est permise si la condition $\langle \psi | \hat{I}_\pm | \psi' \rangle \neq 0$ est réalisée, ψ et ψ' représentant deux vecteurs propres de l'hamiltonien.

I - Construire, sur la base définie ci-dessus, la matrice associée au deuxième terme de l'hamiltonien.

II - Etablir le diagramme des énergies pour $Q=0$ et déterminer les transitions permises. Calculer leur fréquence.

III - On considère alors le second terme de l'hamiltonien comme une perturbation ($Q \neq 0$ mais faible devant ν_0).

Corriger l'énergie au premier ordre et en déduire les nouvelles fréquences de transition.

IV - Pour des valeurs plus élevées de Q , on corrigera l'énergie au second ordre et les fonctions d'onde au premier ordre. Quelles sont les modifications à apporter aux règles de sélection déterminées en (I) ? Calculer les fréquences de toutes les transitions permises. (On notera l'apparition d'une harmonique).

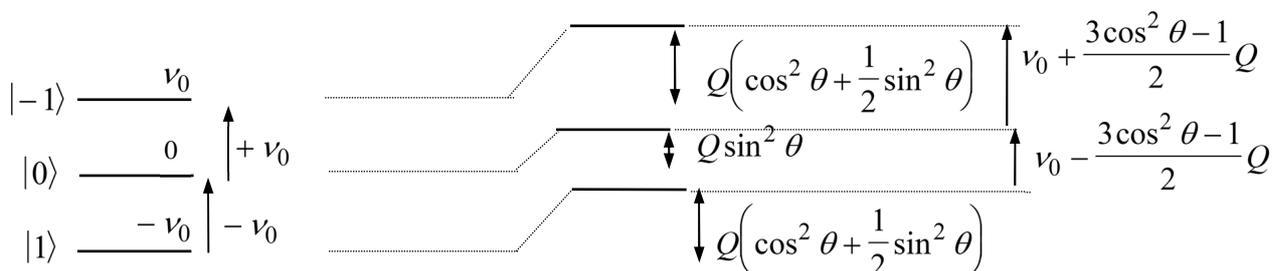
Solution

I

$$[I_x] = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad [I_x^2] = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

$$[H_Q] = Q \begin{pmatrix} \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \theta & \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta \cos \theta & \frac{1}{2} \sin^2 \theta \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta & -\frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta \cos \theta \\ \frac{1}{2} \sin^2 \theta & -\frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta \cos \theta & \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \end{pmatrix}$$

II et III Les calculs ne présentent aucune difficulté ; leurs résultats sont indiqués dans le diagramme ci-dessous (figure 5.6).



$$Q = 0$$

Figure 5.6

IV D'après les expressions générales du calcul de perturbation (annexe 1.1) :

$$E_r = E_r^{(0)} + (H_Q)_{rr} + \sum_{k \neq r} \frac{(H_Q)_{kr}^2}{E_r^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$\psi_r = \psi_r^{(0)} + \sum_{k \neq r} \frac{(H_Q)_{kr}}{E_r^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}$$

On obtient :

$$\begin{cases} E_{-1} = \nu_0 + Q \left(\cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \right) + \frac{Q^2}{2\nu_0} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{Q^2}{8\nu_0} \sin^4 \theta \\ \psi_{-1} = |-1\rangle - \frac{Q}{\nu_0} \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta \cos \theta |0\rangle + \frac{Q}{4\nu_0} \sin^2 \theta |1\rangle \\ E_0 = Q \sin^2 \theta \\ \psi_0 = |0\rangle + \frac{Q}{\nu_0} \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta \cos \theta (|1\rangle + |-1\rangle) \\ E_1 = -\nu_0 + Q \left(\cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \right) - \frac{Q^2}{2\nu_0} \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \frac{Q^2}{8\nu_0} \sin^4 \theta \\ \psi_1 = |1\rangle - \frac{Q}{\nu_0} \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta \cos \theta |0\rangle - \frac{Q}{4\nu_0} \sin^2 \theta |-1\rangle \end{cases}$$

Transitions permises et fréquences de résonance :

$$\psi_1 \rightarrow \psi_0 : \nu_0 - \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2} Q + \frac{Q^2}{2\nu_0} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{Q^2}{8\nu_0} \sin^4 \theta$$

$$\psi_1 \rightarrow \psi_{-1} : 2\nu_0 + \frac{Q^2}{\nu_0} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{Q^2}{4\nu_0} \sin^4 \theta$$

$$\psi_0 \rightarrow \psi_{-1} : \nu_0 + \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2} Q - \frac{Q^2}{2\nu_0} \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \frac{Q^2}{8\nu_0} \sin^4 \theta$$

On notera que le terme principal de la transition $\psi_1 \rightarrow \psi_{-1}$ est égal à deux fois la fréquence de résonance ($2\nu_0$). Cette transition correspond donc à une harmonique.

Problème n° 10 : Extinction du moment cinétique orbital

On considère un atome d'hydrogène et on suppose que l'électron est dans un état $2p$.

- I -
- Si on écrit les orbitales p sous la forme $p_x = uf(r)$, $p_y = vf(r)$, $p_z = wf(r)$, où $f(r)$ est une fonction réelle, que représentent u , v et w ?
 - Quelle est la symétrie de la distribution électronique d'une orbitale p ?
 - Quelle est l'énergie (en u.a.) de ces trois états?
 - Comment passe-t-on de p_x , p_y et p_z à p_1 , p_0 et p_{-1} ? Quelle est la signification de ces trois indices?

II - On place alors une charge $+q$ aux points de coordonnées $(a,0,0)$ et $(-a,0,0)$ et une charge $-q$ aux points de coordonnées $(0,a,0)$ et $(0,-a,0)$, l'origine du référentiel coïncidant avec la position du noyau. On fera l'approximation selon laquelle les orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ restent fonctions propres du nouvel hamiltonien.

- Sans faire de calcul et en se fondant sur des considérations de symétrie, déterminer la hiérarchie des niveaux d'énergie associés à ces trois fonctions.
- On suppose que l'électron occupe le plus bas de ces trois niveaux. Quelle est la valeur moyenne de L_z , composante selon z du moment cinétique orbital?

Solution

I a) u , v , w : parties angulaires

$$u \propto \sin \theta \cos \varphi; \quad v \propto \sin \theta \sin \varphi; \quad w \propto \cos \theta$$

b) symétrie axiale

c) $-1/8$

d) $p_{+1} = (p_x + ip_y)/\sqrt{2}$; $p_0 = p_z$; $p_{-1} = (p_x - ip_y)/\sqrt{2}$; $(+1, 0, -1) \hbar$: valeurs propres de \hat{L}_z

II

La répartition des charges est schématisée ci-dessous (figure 5.7).

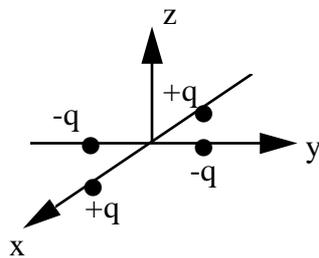


Figure 5.7

a) attraction pour p_x (distribution électronique principalement selon x) répulsion pour p_y , d'où le diagramme des énergies (figure 5.8) :

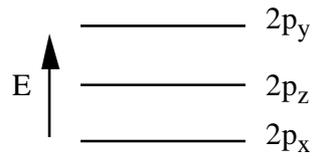


Figure 5.8

$$\text{b) } \langle L_z \rangle = \langle 2p_x | \hat{L}_z | 2p_x \rangle = \frac{1}{2} \langle 2p_1 | \hat{L}_z | 2p_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle 2p_{-1} | \hat{L}_z | 2p_{-1} \rangle = 0 \text{ (extinction du moment cinétique)}$$

Problème n° 11 : coefficient d'écran définissant le déplacement chimique en Résonance Magnétique

Nucléaire

On considère un atome isolé placé dans une induction magnétique \vec{B} (dirigée suivant l'axe Oz d'un repère fixe). Chaque électron, du fait de la précession du "nuage électronique", crée une induction secondaire qui, au niveau du noyau, est de la forme :

$$\vec{B}' = k \left[\vec{r} \wedge (\vec{B} \wedge \vec{r}) \right] / r^3$$

\vec{r} est le rayon vecteur noyau-électron et k une constante égale à $-0,269 \cdot 10^{-4}$ si r est exprimé en unités atomiques.

I - Calculer la valeur moyenne des trois composantes de \vec{B}' (dans le repère défini plus haut), exprimée en fonction de $\langle 1/r \rangle$. On utilisera le fait que la distribution électronique d'un atome isolé est nécessairement de symétrie sphérique, ce qui implique, entre autres, que :

$$\langle f(r)x^2 \rangle = \langle f(r)y^2 \rangle = \langle f(r)z^2 \rangle = \langle f(r)r^2 \rangle / 3$$

où $f(r)$ est une fonction quelconque.

II - En déduire que l'induction magnétique effective, vue par le noyau, peut s'écrire : $\vec{B}_{eff} = \vec{B}(1 - \sigma)$.

Expliciter σ à l'aide d'une seule intégrale radiale.

III - Calculer σ pour l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. On donne l'expression de l'orbitale atomique correspondante:

$$(1s) = (1/\sqrt{4\pi})(2e^{-r})$$

ainsi que le résultat d'une intégrale eulérienne :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho^\alpha e^{-\lambda\rho} d\rho = \frac{\alpha!}{\lambda^{\alpha+1}}$$

Solution

I

$$\vec{B}' = \frac{kB}{r^3} \begin{pmatrix} -xz \\ -yz \\ x^2 + y^2 \end{pmatrix}$$

Dans le cas d'une distribution de symétrie sphérique

$$\langle xz/r^3 \rangle = \langle yz/r^3 \rangle = 0$$

et $\langle (x^2 + y^2)/r^3 \rangle = (2/3)\langle 1/r \rangle$ d'où

$$\langle \vec{B}' \rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ (2kB/3)\langle 1/r \rangle \end{pmatrix}$$

II $\sigma = (-2k/3) \int_0^{\infty} R^2(r) r dr$ où $R(r)$ est la partie radiale de l'orbitale considérée.

III $\sigma = -2k/3 = +17,9 \cdot 10^{-6}$ (nombre sans dimension)

Problème n° 12 : Couplage quadrupolaire

Lorsque la distribution électrique d'un noyau (comme le chlore) n'est pas de symétrie sphérique, celui-ci possède un moment quadrupolaire qui interagit avec un gradient de champ électrique. Cette interaction est mesurable expérimentalement.

I - Le gradient de champ électrique peut s'exprimer au moyen de six grandeurs du type:

$$q_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}$$

où V est le potentiel électrique dû aux électrons et où x_α représente l'une des trois directions x , y ou z .

a) Montrer qu'il est toujours possible de trouver un système d'axes tels que $q_{\alpha\beta}$ soit nul si $x_\alpha \neq x_\beta$.

b) Justifier le fait qu'une couche saturée, dans l'atome isolé, correspond à une distribution électronique qui est globalement de symétrie sphérique.

c) A l'aide de l'équation de Laplace ($\Delta V = 0$), de (a) et de (b), montrer que les couches saturées ne contribuent pas au gradient de champ électrique.

II - Montrer que l'opérateur associé à q_{zz} s'écrit (à un facteur constant près) : $\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}$ où r est la distance

électron-noyau et θ l'angle que fait le rayon-vecteur \vec{r} avec l'axe z . (Pour cela, on considérera le potentiel

électrique au noyau dû à un seul électron et on calculera $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ en coordonnées sphériques).

III - En vue d'évaluer le gradient de champ électrique au niveau d'un noyau chlore

($Z = 17$) dans une molécule de symétrie axiale, on peut, en première approximation, ne tenir compte que des orbitales atomiques du chlore intervenant dans les orbitales moléculaires. Montrer que la contribution de ces

différentes orbitales atomiques est, soit nulle, soit calculable à partir de : $q_0 = \left\langle \left(3p_z \right) \left| \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right| \left(3p_z \right) \right\rangle$

(on fera l'hypothèse que les orbitales correspondant aux couches ou aux sous-couches saturées se comportent comme dans l'atome isolé).

Solution

- I a) Il s'agit d'une matrice symétrique (3,3) qui est par conséquent toujours diagonalisable.
 b) Aucune direction n'est privilégiée ce qui implique une symétrie sphérique.
 c) En supposant la matrice diagonale

$$q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0 \text{ et } q_{xx} = q_{yy} = q_{zz} \text{ (symétrie sphérique).}$$

II

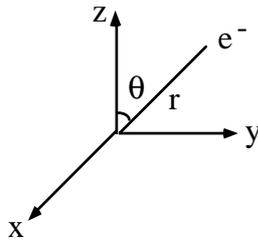


Figure 5.9

Champ électrique au noyau dû à l'électron : $E \propto \frac{1}{r^2}$; comme $E = -\frac{\partial V}{\partial r}$, $V \propto \frac{1}{r}$

$$\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{\partial V}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial z} + \frac{\partial V}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\partial V}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{\partial V}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial z}$$

avec $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$: $\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \cos \theta$ (figure 5.9).

donc $\frac{\partial V}{\partial z} \propto \frac{\cos \theta}{r^2}$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\cos \theta / r^2 \right) \frac{\partial r}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta / r^2 \right) \frac{\partial \theta}{\partial z}$$

avec $\tan \theta = \sqrt{x^2 + y^2} / z$: $\frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin \theta}{r}$

d'où $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \propto (3 \cos^2 \theta - 1) / r^3$

III Cl : (1s)² (2s)² (2p)⁶ (3s)² (3p)⁵

Les couches saturées ou les orbitales s sont de symétrie sphérique et ne contribuent donc pas au gradient de champ électrique. Seules les orbitales 3p sont à considérer

$$3p_x = R(r) \sin \theta \cos \varphi$$

$$3p_y = R(r) \sin \theta \sin \varphi$$

$$3p_z = R(r) \cos \theta$$

En notant z l'axe de symétrie, on peut constater que $q_{x\alpha x\beta} = 0$ pour $x\alpha \neq x\beta$ et que $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$

(équation de Laplace). Il restera donc à calculer

$$q_0 = \int_0^\infty \frac{r^2 R^2}{r^3} dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (3\cos^2 \theta - 1) \sin \theta \cos^2 \theta d\theta$$

$$q_1 = \int_0^\infty \frac{r^2 R^2}{r^3} dr \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi \int_0^\pi (3\cos^2 \theta - 1) \sin^3 \theta d\theta$$

$$q_2 = \int_0^\infty \frac{r^2 R^2}{r^3} dr \int_0^{2\pi} \sin^2 \varphi d\varphi \int_0^\pi (3\cos^2 \theta - 1) \sin^3 \theta d\theta$$

$$\text{où } q_{1,2} = \left\langle 3p_x, 3p_y \left| \frac{3\cos^2 \theta - 1}{r^3} \right| 3p_x, 3p_y \right\rangle$$

En calculant les intégrales en φ et en θ , on constate que q_1 et q_2 peuvent s'exprimer en fonction de q_0 .

Problème n° 13 : Adaptation des orbitales d à un complexe octaédrique déformé

I - On donne l'expression des harmoniques sphériques de rang deux :

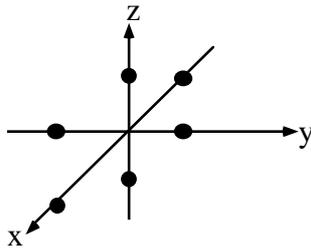
$$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{15/8\pi} (1/2) \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\varphi)$$

$$Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{15/8\pi} \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\varphi)$$

$$Y_2^0 = \sqrt{15/8\pi} (1/\sqrt{6}) (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Rappeler le mode de construction des orbitales d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} .

II - On considère un atome métallique au centre d'un complexe octaédrique (figure 5.10; les ligands figurés par des points sont supposés chargés négativement).



Expliquer, sans faire de calcul, les propriétés suivantes :

- La dégénérescence des niveaux d est partiellement levée.
- Les trois orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} correspondent à la même valeur de l'énergie.
- Ce niveau d'énergie est plus profond que celui qui est associé à d_{z^2} ou à $d_{x^2-y^2}$.

Figure 5.10

III - On étudie l'effet d'une distorsion du complexe selon la direction Z' , définie par un vecteur de composantes identiques selon les trois axes X, Y, Z (figure 5.11).

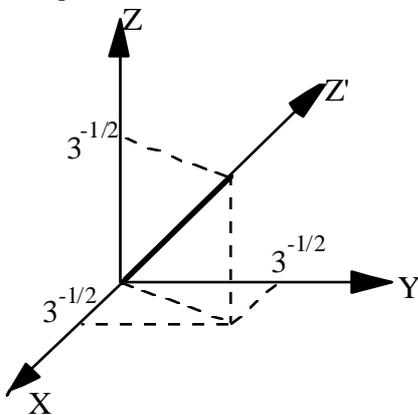


Figure 5.11

Pour cela, on définira un repère X', Y', Z' obtenu par une rotation d'angle α ($\cos \alpha = 1/\sqrt{3}$) autour de Y , suivie d'une rotation de $\pi/4$ autour de l'axe Z .

- Calculer les composantes des vecteurs unitaires $\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}'$ du repère X', Y', Z' dans le repère X, Y, Z (de vecteurs unitaires $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$). On pourra s'aider des matrices de rotation.
- En déduire l'expression de x, y, z en fonction de x', y', z' où x, y, z et x', y', z' représentent les composantes d'un vecteur \vec{V} quelconque dans les deux repères mentionnés ci-dessus.
- Exprimer la quantité $xy+xz+yz$ en fonction de z' et de r , longueur du vecteur \vec{V} .

IV - Montrer que les fonctions :

$$\varphi_0 = (d_{xy} + d_{xz} + d_{yz})/\sqrt{3}; \quad \varphi_1 = (d_{xz} - d_{yz})/\sqrt{2}; \quad \varphi_2 = (2d_{xy} - d_{xz} - d_{yz})/\sqrt{6}$$

sont orthonormées et déduire de III,c) que φ_0 est analogue à une orbitale d_{z^2} , adaptée à l'étude de la distorsion du complexe.

Solution

I

$$d_{z^2} = R_{n,2}(r)Y_2^0 \propto (3\cos^2\theta - 1)$$

$$d_{xz} = R_{n,2}(r)(Y_2^1 - Y_2^{-1})/\sqrt{2} \propto \sqrt{\frac{15}{8\pi}}(\sqrt{2})\cos\theta\sin\theta\cos\varphi$$

$$d_{yz} = R_{n,2}(r)(Y_2^1 + Y_2^{-1})/(-i\sqrt{2}) \propto \sqrt{\frac{15}{8\pi}}(\sqrt{2})\cos\theta\sin\theta\sin\varphi$$

$$d_{xy} = R_{n,2}(r)(Y_2^2 - Y_2^{-2})/(i\sqrt{2}) \propto \sqrt{\frac{15}{8\pi}}(\sqrt{2})\sin\theta\cos\varphi\sin\theta\sin\varphi$$

$$d_{x^2-y^2} = R_{n,2}(r)(Y_2^2 + Y_2^{-2})/\sqrt{2} \propto \sqrt{\frac{15}{8\pi}}(1/\sqrt{2})(\sin^2\theta\cos^2\varphi - \sin^2\theta\sin^2\varphi)$$

- II
- a) L'interaction supplémentaire (répulsion) due aux ligands est susceptible de modifier l'énergie.
- b) Les ligands jouent un rôle identique par rapport aux trois axes x , y et z ainsi que par rapport aux trois plans xy , xz , et yz . d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} subissent donc les mêmes répulsions de la part des ligands.
- c) le maximum de distribution électronique est en dehors des axes pour l'orbitale d_{xy} d'où une répulsion moins importante que pour les orbitales d_{z^2} ou $d_{x^2-y^2}$ qui ont leur maximum de densité électronique selon les axes qui correspondent à leur indice.

- III
- a) De façon à amener l'axe Z selon Z' ($\cos\alpha = 1/\sqrt{3}$; $\sin\alpha = -\sqrt{2/3}$), on peut utiliser la matrice de rotation ci-dessous

$$R_Y(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & 0 & -\sin\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 0 & \sqrt{2/3} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sqrt{2/3} & 0 & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

$$R_Z(\pi/4) = \begin{pmatrix} \sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & 0 \\ \sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$R_{total} = R_Z(\pi/4)R_Y(\alpha) = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{3} \\ -\sqrt{2/3} & 0 & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

le vecteur unitaire de l'axe Z' a bien 3 composantes identiques selon X , Y et Z :

$$\vec{i}' \begin{vmatrix} 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{6} \\ -\sqrt{2/3} \end{vmatrix} \quad \vec{j}' \begin{vmatrix} -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \end{vmatrix} \quad \vec{k}' \begin{vmatrix} 1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{3} \end{vmatrix}$$

b)

$$\vec{V} = x'\vec{i}' + y'\vec{j}' + z'\vec{k}' = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$$

$$x = x'/\sqrt{6} - y'/\sqrt{2} + z'/\sqrt{3}$$

$$y = x'/\sqrt{6} + y'/\sqrt{2} + z'/\sqrt{3}$$

$$z = -\sqrt{2}x'/\sqrt{3} + z'/\sqrt{3}$$

$$c) \quad (xy + xz + yz) = \left(-x^2/2 - y^2/2 + z^2\right) = (1/2)(3z^2 - r^2) = (1/2)\left(\frac{3z^2}{r^2} - 1\right)r^2$$

IV Le coefficient de normation d'une somme algébrique de n fonctions du type $\sum_{i=1}^n \varepsilon_i \varphi_i$ avec $\varepsilon_i = \pm 1$ est égal à $1/\sqrt{n}$ (φ_i orthonormées). Le produit scalaire $\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle$ est égal à (4+1+1) d'où le coefficient de normation de $1/\sqrt{6}$

$$\langle d_{xy} + d_{xz} + d_{yz} | d_{xy} - d_{yz} \rangle = 1 - 1 = 0$$

$$\langle d_{xy} + d_{xz} + d_{yz} | 2d_{xy} - d_{xz} - d_{yz} \rangle = 2 - 1 - 1 = 0$$

$$\langle d_{xz} - d_{yz} | 2d_{xy} - d_{xz} - d_{yz} \rangle = -1 + 1 = 0$$

La fonction φ_0 est identique à d_{z^2} puisqu'elle s'exprime selon $(3z^2 - r^2)$ comme montré en III(c). Elle est donc adaptée à l'étude d'un complexe présentant une distortion selon Z'.

Problème n° 14 : Interaction de Van der Waals entre deux atomes d'hydrogène

I - On rappelle que l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène s'écrit, en unités atomiques :

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}$$

et que l'orbitale (1s) est de la forme : $(1s) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} Ne^{-r}$

a) Calculer le coefficient de normation N.

b) Ecrire l'hamiltonien \hat{H} du système constitué de deux atomes d'hydrogène en supposant les noyaux

A et B fixes et en utilisant les notations de la figure 5.12:

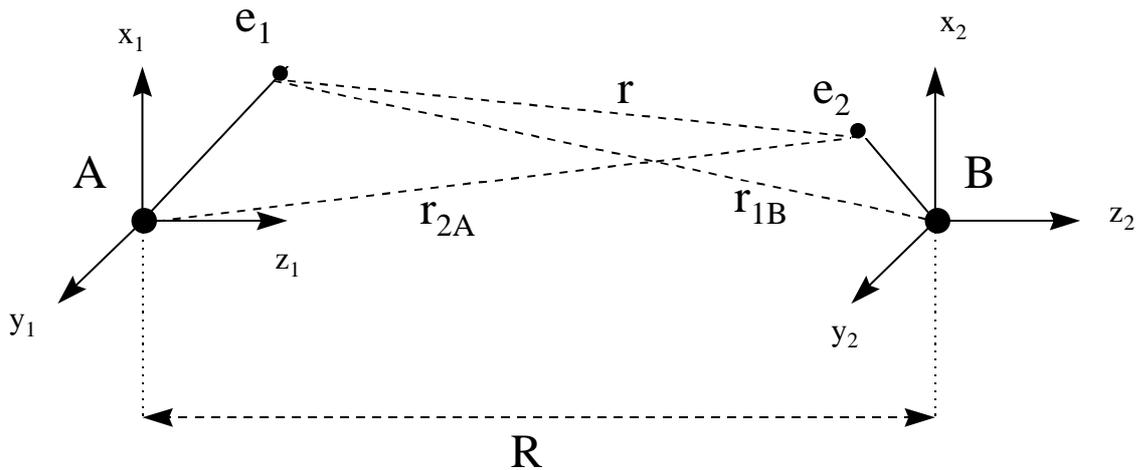


Figure 5.12

II - Mettre \hat{H} sous la forme : $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) + \hat{H}'$

R étant supposé grand devant r_{1A} et r_{2B} , \hat{H}' sera considéré comme un terme de perturbation.

a) Ecrire la fonction propre ψ_0 de \hat{H}_0 en faisant l'hypothèse qu'en l'absence de cette perturbation, les deux électrons e_1 et e_2 sont dans l'état 1s.

b) Exprimer r , r_{2A} et r_{1B} en fonction des coordonnées des deux électrons et de R. Effectuer un développement limité permettant de mettre \hat{H}' sous une forme analogue à l'opérateur d'interaction entre les deux moments électriques instantanés $\vec{\mu}_1 = e\vec{r}_{1A}$ et $\vec{\mu}_2 = e\vec{r}_{2B}$ (avec $e = 1$ en unités atomiques):

$$\left[\frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{R^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \vec{R})(\vec{\mu}_2 \vec{R})}{R^5} \right]$$

\hat{H}' ne dépendra alors que de R et des produits $x_1 x_2$, $y_1 y_2$ et $z_1 z_2$.

On rappelle que $(1+x)^\alpha = 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2!} x^2 + \dots$

III - Effectuer un calcul de perturbation au premier ordre.

IV - Soit E_0 l'énergie de l'état fondamental du système non perturbé. On fera l'approximation $E_0 - E_n \approx E_0$

(E_n figurant l'énergie d'un état excité) et on effectuera un calcul de perturbation au deuxième ordre (pour cela,

on pourra remarquer, en le justifiant, que $\sum_{k \neq 0} H'_{0k} H'_{k0} = (H'^2)_{00}$ et que, pour un système de symétrie

sphérique, la moyenne de x^2 est égale au tiers de la moyenne de r^2). On en déduira que l'énergie d'interaction de Van der Waals est proportionnelle à $1/R^6$.

Solution

I a) $N^2 \int_0^\infty r e^{-2r} dr = 1 \quad N = 2$

b) $\hat{H} = \left(-\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{1}{r_{2B}} \right) + \left(-\frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{R} + \frac{1}{r} \right)$
 $= \left(\hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) \right) + \left(\hat{H}' \right)$

II a) $\psi_0 = \frac{1}{\pi} e^{-r_{1A}} e^{-r_{2B}}$

b) $\frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{R^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{R})}{R^5} = \frac{1}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2)$

avec $(1+x)^\alpha = 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2!} x^2 + \dots$

$$\frac{1}{r} = \left[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_2 - z_1 + R)^2 \right]^{-1/2}$$

$$= \frac{1}{R} \left[1 + 2 \left(\frac{z_2 - z_1}{R} \right) + \left(\frac{x_1 - x_2}{R} \right)^2 + \left(\frac{y_1 - y_2}{R} \right)^2 + \left(\frac{z_1 - z_2}{R} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

$$\approx \frac{1}{R} \left[1 - \frac{z_2 - z_1}{R} - \frac{1}{2} \frac{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}{R^2} + \frac{3}{2} \frac{(z_1 - z_2)^2}{R^2} \right]$$

$$\frac{1}{r_{1B}} = \left[x_1^2 + y_1^2 + (z_1 - R)^2 \right]^{-1/2} = \frac{1}{R} \left[1 - \frac{2z_1}{R} + \frac{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}{R^2} \right]^{-1/2}$$

$$\approx \frac{1}{R} \left[1 + \frac{z_1}{R} - \frac{1}{2} \frac{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}{R^2} + \frac{3}{2} \frac{z_1^2}{R^2} \right]$$

$$\frac{1}{r_{2A}} = \left[x_2^2 + y_2^2 + (z_2 + R)^2 \right]^{-1/2} = \frac{1}{R} \left[1 + \frac{2z_2}{R} + \frac{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}{R^2} \right]^{-1/2}$$

$$\approx \frac{1}{R} \left[1 - \frac{z_2}{R} - \frac{1}{2} \frac{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}{R^2} + \frac{3}{2} \frac{z_2^2}{R^2} \right]$$

En regroupant ces trois expressions, on trouve pour \hat{H}' :

$$\hat{H}' = \frac{1}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2)$$

$$\text{III } \langle \psi_0 | \widehat{H}' | \psi_0 \rangle = \frac{1}{R^3} \langle 1s_A(1)1s_B(2) | x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2 | 1s_A(1)1s_B(2) \rangle$$

Le premier terme du produit scalaire ci-dessus peut s'écrire

$$\langle 1s_A(1)1s_B(2) | x_1x_2 | 1s_A(1)1s_B(2) \rangle = \langle 1s_A(1) | x_1 | 1s_A(1) \rangle \langle 1s_B(2) | x_2 | 1s_B(2) \rangle$$

La moyenne de x pour l'état 1s est nulle (symétrie sphérique). Il en va de même de la moyenne de y et de z. La correction de l'énergie au premier ordre est donc nulle.

IV Correction de l'énergie au deuxième ordre :

$$\sum_{k \neq 0} \frac{H'_{k0} H'_{0k}}{E_0 - E_k}$$

$$E_0 = -1/2 \text{ u.a.} \quad E_k = -\frac{1}{2n'^2} - \frac{1}{2n''^2} \text{ avec } n' \text{ et/ou } n'' \text{ supérieurs à } 1.$$

Négliger E_k devant E_0 revient à négliger $\frac{1}{n^2}$ (pour $n > 1$) vis-à-vis de 1.

Comme $H'_{00} = \langle \psi_0 | \widehat{H}' | \psi_0 \rangle = 0$ (voir III).

$$\sum_{k \neq 0} H'_{k0} H'_{0k} = \sum_k H'_{k0} H'_{0k} = (H'^2)_{00}$$

$$\widehat{H}'^2 = \frac{1}{R^6} (x_1^2 x_2^2 + y_1^2 y_2^2 + 4z_1^2 z_2^2 + \text{termes croisés du type } x_1 x_2 y_1 y_2)$$

Comme $\langle \psi_0 | x_1 x_2 y_1 y_2 | \psi_0 \rangle = 0$ (voir III), et que $\langle 1s | x^2 | 1s \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle_{1s}$, la correction de l'énergie au deuxième ordre devient :

$$\Delta E = -\frac{6}{R} \left(\frac{1}{3} \langle r^2 \rangle_{1s} \right)^2$$

$$\langle r^2 \rangle_{1s} = 4 \int_0^\infty r^4 e^{-2r} dr = 4 \cdot \frac{4!}{2^5} = 3$$

Finalement $\Delta E = -\frac{6}{R^6} \text{ u.a.}$

Problème n° 15 : Formation d'hydrogène moléculaire

En vue de l'étude de la formation d'hydrogène moléculaire à partir d'hydrogène atomique adsorbé à la surface d'un solide, on utilise le modèle décrit ci-après. On suppose qu'à l'instant $t=0$, un atome d'hydrogène se trouve dans un site s_0 de la surface du solide et on cherchera à évaluer la possibilité qu'a cet atome de se trouver dans un des quatre sites équivalents s_1, s_2, s_3, s_4 répartis régulièrement autour de s_0 . Si cet événement se réalise, l'atome d'hydrogène est susceptible de rencontrer un autre atome d'hydrogène, donc de former, avec ce dernier, une molécule d'hydrogène. Les cinq sites s_0, s_1, s_2, s_3, s_4 sont strictement identiques et on notera $|\phi_i\rangle$ ($i=0$ à 4) la fonction d'onde décrivant le comportement d'un atome d'hydrogène adsorbé sur le site i et E_0 l'énergie correspondante ; celle-ci est valeur propre d'un hamiltonien \hat{H}_0 traduisant le seul phénomène d'adsorption. Ainsi les fonctions $|\phi_i\rangle$ ($i=0$ à 4) sont des fonctions propres de \hat{H}_0 , orthonormées, associées à la même valeur propre de E_0 .

La possibilité de passage d'un site à l'autre est prise en compte par l'adjonction à \hat{H}_0 d'un terme de perturbation noté \hat{V} qui possède les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned}\hat{V}|\phi_0\rangle &= -a(|\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle + |\phi_3\rangle + |\phi_4\rangle) \\ \hat{V}|\phi_i\rangle &= -a|\phi_0\rangle \text{ pour } i=1 \text{ à } 4\end{aligned}$$

a est une quantité positive.

I - En effectuant un calcul de perturbation au premier ordre, calculer les corrections possibles de E_0 . On devra trouver deux niveaux d'énergie non dégénérés.

II - Parmi les fonctions d'onde à l'ordre zéro, on ne s'intéressera qu'à celles associées aux deux niveaux non dégénérés. On les notera Ψ_+ et Ψ_- et on les exprimera en fonction des $|\phi_i\rangle$.

III - En supposant qu'à l'instant $t=0$ l'atome d'hydrogène est décrit par la fonction $|\phi_0\rangle$, écrire la fonction $\Psi(t)$ qui définit son état au temps t . Pour cela on exprimera $|\phi_0\rangle$ en fonction de Ψ_+ et Ψ_- et on invoquera la compatibilité entre l'équation de Schrödinger de première espèce et l'équation de Schrödinger sous sa forme la plus générale en faisant l'hypothèse que ψ_+ et ψ_- , aussi bien que les énergies corrigées trouvées en (I), sont effectivement fonctions propres et valeurs propres de l'hamiltonien total.

IV - On exprimera alors $\Psi(t)$ sur la base des $|\phi_i\rangle$ et on en déduira la probabilité pour que l'atome d'hydrogène soit

- ou bien resté dans le site s_0 au temps t ,
- ou bien passé vers l'un des quatre autres sites.

Trouver la plus petite valeur T de t , pour laquelle l'atome d'hydrogène a quitté le site s_0 de façon certaine.

Solution

I Comme E_0 est dégénérée d'ordre 5, les corrections de l'énergie au premier ordre sont obtenues en recherchant les valeurs propres de la matrice associée à \hat{V} construite sur le sous-espace $(\phi_0, \phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$

$$[V] = \begin{pmatrix} 0 & -a & -a & -a & -a \\ -a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -a & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

L'équation caractéristique $\lambda^3(\lambda^2 - 4a^2) = 0$ possède deux racines $\lambda = 0$ et $\lambda = \pm 2a$.

Il subsiste une dégénérescence d'ordre 3 sans correction de l'énergie. Il apparaît deux niveaux non dégénérés, d'énergie

$$E_+ = E_0 + 2a$$

$$E_- = E_0 - 2a$$

II On élimine la première des équations du système linéaire conduisant aux composantes du vecteur propre associé à E_+ et on la remplacera par

$$C_0^2 + C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$$

On trouve pour les quatre équations suivantes

$$C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = -C_0/2$$

d'où
$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_0 - \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \right]$$

de même
$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_0 + \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \right]$$

III $\Psi(0) = \phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_+ + \Psi_-)$. Comme la perturbation dépend en réalité du temps, la fonction d'onde

doit être solution de l'équation de Schrödinger sous sa forme la plus générale :

$$\Psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left(-\frac{iE_0 t}{\hbar}\right) \left[\Psi_+ \exp\left(-\frac{2iat}{\hbar}\right) + \Psi_- \exp\left(\frac{2iat}{\hbar}\right) \right]$$

IV
$$\Psi(t) = \exp\left(-\frac{iE_0 t}{\hbar}\right) \left[\cos\left(\frac{2at}{\hbar}\right) \phi_0 + \frac{i}{2} \sin\left(\frac{2at}{\hbar}\right) (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \right]$$

dans $|\Psi(t)|^2$: • coefficient de ϕ_0 : $\cos^2 \frac{2at}{\hbar}$: probabilité de rester dans le site s_0 .

• coefficient de $\phi_1.. \phi_4$: $\frac{1}{4} \sin^2 \frac{2at}{\hbar}$: probabilité de saut vers l'un des quatre autres sites.

L'atome d'hydrogène a quitté le site s_0 avec certitude au temps T tel que $\cos^2(2aT/\hbar) = 0$: $T = \pi\hbar/4a$

Problème n° 16 : Transitions entre niveaux d'énergie d'un système de deux spins 1/2 avec couplage dipolaire

L'opérateur associé au moment cinétique de spin sera noté \hat{I} . On ne considérera que des spins $\frac{1}{2}$ (valeur propre de $\hat{I}^2 = \frac{3}{4}$; valeurs propres de \hat{I}_z : +1/2 et -1/2). On désignera par $\vec{\mu} = \gamma\hbar\hat{I}$ le moment magnétique associé au moment de spin (γ : rapport gyromagnétique).

Soit un système comportant deux spins. Placé dans une induction magnétique statique B_0 dirigée selon Oz , ce système est supposé régi par l'hamiltonien :

$$\hat{H}_0 = \nu_1 \hat{I}_{z_1} + \nu_2 \hat{I}_{z_2}$$

(si \hat{H}_0 est exprimé en unités de fréquences : $\nu_1 = -\frac{\gamma_1 B_0}{2\pi}$ $\nu_2 = -\frac{\gamma_2 B_0}{2\pi}$)

I - Quelles sont les fonctions propres et les valeurs propres de \hat{H}_0 ? On distinguera les deux cas $\gamma_1 = \gamma_2$ et $\gamma_1 \neq \gamma_2$. On indiquera éventuellement les dégénérescences (les fonctions propres de \hat{I}_{z_1} et \hat{I}_{z_2} seront notées respectivement $|\alpha_1\rangle$, $|\beta_1\rangle$ et $|\alpha_2\rangle$, $|\beta_2\rangle$).

II - Le système est soumis à une induction magnétique alternative dirigée selon x. L'hamiltonien correspondant peut s'écrire :

$$\hat{H}' = (V_1 \hat{I}_{x_1} + V_2 \hat{I}_{x_2}) \cos \omega t$$

\hat{H}' sera considéré comme une perturbation.

Quelles sont, dans les deux cas précités ($\gamma_1 = \gamma_2$ et $\gamma_1 \neq \gamma_2$), les transitions permises et leur fréquence ? On pourra utiliser les opérateurs de montée et de descente $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$, $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$, qui sont tels que :

$$\hat{I}_+ |\alpha\rangle = 0, \hat{I}_+ |\beta\rangle = \alpha, \hat{I}_- |\alpha\rangle = \beta, \hat{I}_- |\beta\rangle = 0$$

III - L'énergie d'interaction dipôle-dipôle s'écrit classiquement :

$$E = \frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5}$$

(r : distance séparant les deux dipôles).

En déduire que l'hamiltonien d'interaction, exprimé en unités de fréquence, entre les deux moments magnétiques peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H}_d = A \{ & \hat{I}_{z_1} \hat{I}_{z_2} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ & - \frac{1}{4} (\hat{I}_{+1} \hat{I}_{-2} + \hat{I}_{-1} \hat{I}_{+2}) (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ & - \frac{3}{2} (\hat{I}_{+1} \hat{I}_{z_2} + \hat{I}_{z_1} \hat{I}_{+2}) \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} \\ & - \frac{3}{2} (\hat{I}_{-1} \hat{I}_{z_2} + \hat{I}_{z_1} \hat{I}_{-2}) \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} \\ & - \frac{3}{4} \hat{I}_{+1} \hat{I}_{+2} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi} \\ & - \frac{3}{4} \hat{I}_{-1} \hat{I}_{-2} \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \} \end{aligned}$$

$$(A = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar}{4\pi^2 r^3} ; \theta \text{ et } \varphi : \text{angles polaires du rayon-vecteur } \vec{r}).$$

IV - \hat{H}_d est considéré comme une perturbation de \hat{H}_0 . Effectuer un calcul de perturbation au premier ordre dans les deux cas $\gamma_1 \neq \gamma_2$ et $\gamma_1 = \gamma_2$.

V - De quelle façon sont modifiés les résultats de (II) ?

Solution

I L'hamiltonien étant constitué de deux termes indépendants, ses fonctions propres sont obtenues en considérant tous les produits possibles des fonctions propres de chacun de ces deux termes. Celles-ci, ainsi que les valeurs propres, sont rassemblées dans le tableau 5.2.

fonctions propres	valeurs propres $\gamma_1 \neq \gamma_2$	valeurs propres $\gamma_1 = \gamma_2$
ψ_i	E_i	E_i
$\psi_1 = \alpha_1 \alpha_2\rangle$	$(\nu_1 + \nu_2)/2$	ν
$\psi_2 = \alpha_1 \beta_2\rangle$	$(\nu_1 - \nu_2)/2$	0
$\psi_3 = \beta_1 \alpha_2\rangle$	$(-\nu_1 + \nu_2)/2$	0
$\psi_4 = \beta_1 \beta_2\rangle$	$-(\nu_1 + \nu_2)/2$	$-\nu$

Tableau 5.2

II Une transition peut avoir lieu entre deux niveaux associés aux fonctions d'onde ψ_k et ψ_j si la quantité

$$U_{kj} = V_1 \langle \psi_k | \frac{\hat{I}_{+1} + \hat{I}_{-1}}{2} | \psi_j \rangle + V_2 \langle \psi_k | \frac{\hat{I}_{+2} + \hat{I}_{-2}}{2} | \psi_j \rangle$$

est non nulle. Ces transitions et leur fréquence sont indiquées dans le tableau 5.3.

transitions permises	fréquence ($\gamma_1 \neq \gamma_2$)	fréquence ($\gamma_1 = \gamma_2$)
----------------------	--	-------------------------------------

1→2	ν_2	ν
1→3	ν_1	ν
2→4	ν_1	ν
3→4	ν_2	ν

Tableau 5.3

$$\begin{aligned}
\text{III } \vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2 &\rightarrow \hat{I}_{z_1} \hat{I}_{z_2} + \hat{I}_{x_1} \hat{I}_{x_2} + \hat{I}_{y_1} \hat{I}_{y_2} = \hat{I}_{z_1} \hat{I}_{z_2} + \frac{1}{2} (\hat{I}_{+1} \hat{I}_{-2} + \hat{I}_{-1} \hat{I}_{+2}) \\
(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) &\rightarrow (\hat{I}_{x_1} \sin \theta \cos \varphi + \hat{I}_{y_1} \sin \theta \sin \varphi + \hat{I}_{z_1} \cos \theta) \\
&\quad (\hat{I}_{x_2} \sin \theta \cos \varphi + \hat{I}_{y_2} \sin \theta \sin \varphi + \hat{I}_{z_2} \cos \theta) \\
\hat{I}_{x_1} \hat{I}_{x_2} &= \frac{1}{4} (\hat{I}_{+1} \hat{I}_{+2} + \hat{I}_{-1} \hat{I}_{-2} + \hat{I}_{+1} \hat{I}_{-2} + \hat{I}_{-1} \hat{I}_{+2}) \\
\hat{I}_{y_1} \hat{I}_{y_2} &= -\frac{1}{4} (\hat{I}_{+1} \hat{I}_{+2} + \hat{I}_{-1} \hat{I}_{-2} - \hat{I}_{+1} \hat{I}_{-2} - \hat{I}_{-1} \hat{I}_{+2}) \\
\hat{I}_{x_1} \hat{I}_{y_2} + \hat{I}_{y_1} \hat{I}_{x_2} &= \frac{i}{2} (\hat{I}_{-1} \hat{I}_{-2} - \hat{I}_{+1} \hat{I}_{+2}) \\
\hat{I}_{x_1} \hat{I}_{z_2} + \hat{I}_{z_1} \hat{I}_{x_2} &= \frac{1}{2} (\hat{I}_{z_1} \hat{I}_{+2} + \hat{I}_{z_1} \hat{I}_{-2} + \hat{I}_{+1} \hat{I}_{z_2} + \hat{I}_{-1} \hat{I}_{z_2}) \\
\hat{I}_{y_1} \hat{I}_{z_2} + \hat{I}_{z_1} \hat{I}_{y_2} &= \frac{i}{2} (-\hat{I}_{z_1} \hat{I}_{+2} + \hat{I}_{z_1} \hat{I}_{-2} - \hat{I}_{+1} \hat{I}_{z_2} + \hat{I}_{-1} \hat{I}_{z_2})
\end{aligned}$$

En regroupant tous ces termes et en exprimant l'énergie d'interaction en Hz, on aboutit à l'hamiltonien donné dans l'énoncé.

IV 1) $\gamma_1 \neq \gamma_2$: le système initial (sans couplage dipolaire) ne présente aucune dégénérescence. La correction de l'énergie du $i^{\text{ème}}$ niveau est obtenue en calculant $\langle \psi_i | \hat{H}_d | \psi_i \rangle$. Compte tenu de l'orthogonalité des fonctions $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$, seul le terme $\hat{I}_{z_1} \hat{I}_{z_2}$ de \hat{H}_d conduit à un résultat non nul :

$$\begin{aligned}
E_1 &= (\nu_1 + \nu_2)/2 + a \\
E_2 &= (\nu_1 - \nu_2)/2 - a \\
E_3 &= (-\nu_1 + \nu_2)/2 - a \\
E_4 &= -(\nu_1 + \nu_2)/2 + a
\end{aligned}$$

avec $a = A(1 - 3\cos^2 \theta)/4$

Les fonctions ψ_i conviennent comme fonctions d'onde à l'ordre zéro.

2) $\gamma_1 = \gamma_2$: Il y a dégénérescence pour ψ_2 et ψ_3 . Il faut donc diagonaliser la matrice associée à \hat{H}_d construite sur la base (ψ_2, ψ_3) :

$$\begin{bmatrix} -a & -a \\ -a & -a \end{bmatrix}$$

valeur propre : 0 correspondant au vecteur propre : $(1/\sqrt{2}, -1/\sqrt{2})$

valeur propre : $-2a$ correspondant au vecteur propre : $(1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2})$

Pour les niveaux 1 et 4, on est ramené au cas précédent. Les nouvelles fonctions d'onde, ainsi que l'énergie correspondante (corrigée au premier ordre), sont données dans le tableau 5.4.

Fonction d'onde à l'ordre zéro	Energie corrigée au 1 ^{er} ordre
$\phi_1 \equiv \psi_1 = \alpha_1 \alpha_2\rangle$	$\nu + a$
$\phi_2 = (\alpha_1 \beta_2\rangle - \beta_1 \alpha_2\rangle) / \sqrt{2}$	0
$\phi_3 = (\alpha_1 \beta_2\rangle + \beta_1 \alpha_2\rangle) / \sqrt{2}$	$-2a$
$\phi_4 \equiv \psi_4 = \beta_1 \beta_2\rangle$	$\nu + a$

Tableau 5.4

V 1) $\gamma_1 \neq \gamma_2$: comme les fonctions à l'ordre zéro sont identiques aux ψ_i , les règles de sélection définies précédemment subsistent. Les fréquences des transitions sont modifiées (figure 5.13).

$$1 \rightarrow 2 : \nu_2 + 2a$$

$$1 \rightarrow 3 : \nu_1 + 2a$$

$$2 \rightarrow 4 : \nu_1 - 2a$$

$$3 \rightarrow 4 : \nu_2 - 2a$$

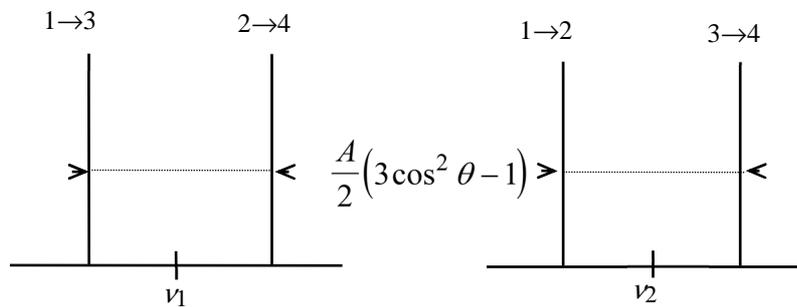


Figure 5.13

$$2) \gamma_1 = \gamma_2$$

$$U_{13} = U_{34} = \frac{V}{\sqrt{2}} \langle \alpha_1 \alpha_2 | \hat{I}_{+1} | \beta_1 \alpha_2 \rangle + \frac{V}{\sqrt{2}} \langle \alpha_1 \alpha_2 | \hat{I}_{+2} | \alpha_1 \beta_2 \rangle \neq 0 ; U_{12} \text{ et } U_{24} \text{ deviennent nuls ; } U_{23} \text{ le}$$

reste.

Seules transitions permises (figure 5.14) :

$$1 \rightarrow 3 : \nu + 3a$$

$$3 \rightarrow 4 : \nu - 3a$$

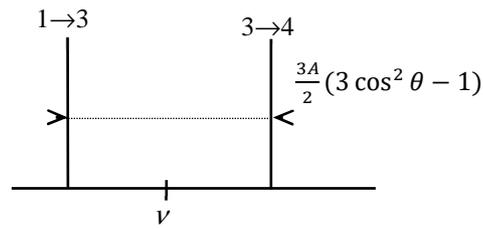


Figure 5.14

Problème n° 17 : Transitions induites par une perturbation aléatoire

On considère un système stationnaire comportant deux niveaux d'énergie E_a et E_b ($E_b > E_a$) décrits par les fonctions d'onde ϕ_a et ϕ_b . Une perturbation $\hat{V}(t)$ lui est appliquée ; elle est telle que

$\langle \phi_a | \hat{V}(t) | \phi_a \rangle = \langle \phi_b | \hat{V}(t) | \phi_b \rangle = 0$ et $\langle \phi_a | \hat{V}(t) | \phi_b \rangle = \langle \phi_b | \hat{V}(t) | \phi_a \rangle = uf(t)$. La nature de f (supposée réelle) sera précisée plus loin.

I - La solution de l'équation de Schrödinger sous la forme la plus générale ($\hat{H}\Phi = -(\hbar/i)\partial\Phi/\partial t$) peut s'écrire $\Phi = c_a(t)\psi_a + c_b(t)\psi_b$ où ψ_a et ψ_b sont proportionnelles à ϕ_a et ϕ_b , respectivement. Que sont ces facteurs de proportionnalité ?

II - Ecrire les équations différentielles régissant c_a et c_b en introduisant la notation $\omega_0 = (E_b - E_a)/\hbar$.

III - On suppose qu'à l'instant initial, le système est dans l'état décrit par ϕ_a . Que valent respectivement $c_a(0)$ et $c_b(0)$?

En considérant que l'on peut toujours écrire $c_b(T) = c_b(0) + \int_0^T (dc_b/dt) dt$, expliciter cette dernière relation en faisant l'hypothèse $c_a(t) \approx c_a(0)$ pour $0 \leq t \leq T$ (alors que $f(t)$ varie rapidement durant ce même laps de temps).

IV - Calculer alors, au temps T , la probabilité de transition entre l'état décrit par ϕ_a et l'état décrit par ϕ_b . On notera $P_{a \rightarrow b}$ cette probabilité de transition. On formulera le résultat au moyen d'une intégrale double portant sur deux variables d'intégration t_1 et t_2 en se souvenant qu'une probabilité de transition fait intervenir le carré d'un module.

V - Effectuer dans $P_{a \rightarrow b}$ les changements de variables $t = t_2$ et $\tau = t_1 - t_2$ et introduire la fonction de corrélation $G(\tau) = \overline{f(t+\tau)f(t)}$ où la barre indique une moyenne sur l'ensemble des systèmes constituant l'échantillon (cette notion de moyenne confère un caractère macroscopique à la probabilité de transition).

VI - La fonction $f(t)$ est de nature aléatoire : $\overline{f(t)} = 0$; $\overline{f^2(0)} = 1$ et $G(\tau) = \exp(-|\tau|/\tau_c)$ où τ_c est appelé temps de corrélation. On pourra remarquer que la fonction de corrélation est paire et ne dépend que de l'intervalle τ et non pas de l'origine t .

Soit alors $P = \int_0^T h(t) dt$; montrer, en utilisant comme intermédiaire de calcul la primitive H de h , que

$dP/dT = h(T)$. En déduire que la partie réelle de $dP_{a \rightarrow b}/dT$ peut s'exprimer selon l'intégrale

$\int_0^\infty G(\tau) \cos(\omega_0 \tau) d\tau$ en prenant en compte la décroissance rapide de $G(\tau)$ avec τ .

VII - Calculer l'intégrale $J(\omega_0) = \int_0^\infty G(\tau) \cos(\omega_0 \tau) d\tau$ (cette quantité est appelée densité spectrale). Quelle est la dépendance, vis-à-vis de ω_0 , de $J(\omega_0)$ dans le domaine de fréquences $0 \leq \omega_0/2\pi \leq 500$ MHz pour $\tau_c=1$ ps et $\tau_c=1$ ns ?

Solution

I $\psi_a = e^{-iE_a t/\hbar} \phi_a$; $\psi_b = e^{-iE_b t/\hbar} \phi_b$

II Avec $\Phi = c_a e^{-iE_a t/\hbar} \phi_a + c_b e^{-iE_b t/\hbar} \phi_b$, en développant $(\hat{H}_0 + \hat{V})\Phi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi}{\partial t}$ (sachant que

$\hat{H}_0 \phi_a = E_a \phi_a$, $\hat{H}_0 \phi_b = E_b \phi_b$) et en calculant le produit scalaire à gauche par ϕ_a , il vient :

$$\frac{dc_a}{dt} = -\frac{i}{\hbar} u f(t) e^{-i\omega_0 t} c_b$$

De même, en calculant le produit scalaire à gauche par ϕ_b :

$$\frac{dc_b}{dt} = -\frac{i}{\hbar} u f(t) e^{i\omega_0 t} c_a$$

III $c_a(0)=1$; $c_b(0)=0$ et $c_b(T) = -\frac{i}{\hbar} u \int_0^T f(t) e^{i\omega_0 t} dt$

IV $P_{a \rightarrow b} = \frac{|u|^2}{\hbar^2} \int_0^T \int_0^T f(t_1) f(t_2) e^{i\omega_0(t_1-t_2)} dt_1 dt_2$

V $t \equiv t_2$ donc $dt_2 = dt$; t varie entre 0 et T .

$\tau = t_1 - t$ $dt_1 = d\tau$, t étant fixé ; par conséquent τ varie entre $-t$ et $T-t$. Finalement

$$P_{a \rightarrow b} = \frac{|u|^2}{\hbar^2} \int_0^T \int_{-t}^{T-t} G(\tau) e^{-i\omega_0 t} dt d\tau$$

avec $G(\tau) = \overline{f(t_1) f(t_2)} = \overline{f(t + \tau) f(t)}$

VI $\frac{dP}{dT} = \frac{d}{dT} [H(T) - H(0)] = h(T)$, d'où

$$Re \left(\frac{d}{dT} P_{a \rightarrow b} \right) = \frac{|u|^2}{\hbar^2} Re \left(\int_{-T}^0 G(\tau) e^{i\omega_0 \tau} d\tau \right) \quad \text{avec } h(t) = \int_{-t}^{T-t} G(\tau) e^{i\omega_0 \tau} d\tau$$

et $Re \left(\frac{d}{dT} P_{a \rightarrow b} \right) = \frac{|u|^2}{\hbar^2} \int_0^\infty G(\tau) \cos(\omega_0 \tau) d\tau$ (compte tenu de la parité des fonctions)

VII $J(\omega_0) = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\tau/\tau_c} e^{i\omega_0 \tau} d\tau + \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\tau/\tau_c} e^{-i\omega_0 \tau} d\tau$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_c - i\omega_0} + \frac{1}{\tau_c + i\omega_0} \right) = \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}$$

Pour $\tau=10^{-12}$ s, $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$ et $J(\omega_0)$ est indépendant de la fréquence dans la zone spectrale considérée. En revanche, pour $\tau_c=10^{-10}$ s et $\omega_0/(2\pi) = 500\text{MHz}$, $\omega_0^2 \tau_c^2 = \pi^2 (\approx 10)$. Dans ce cas, $J(\omega_0)$ décroît d'un facteur 10 entre 0 et 500 MHz.

Problème n° 18 : Effet Stark de l'atome d'hydrogène

On applique à un échantillon constitué d'atomes d'hydrogène un champ électrique statique \vec{E}_0 dont la direction définit l'axe z .

I - A l'aide d'un calcul de perturbation au premier ordre, déterminer l'énergie des états correspondant à $n=1$ et $n=2$ (effet Stark).

II - Quelles sont, à l'ordre zéro, les fonctions d'onde qui leur sont associées ?

III - En plus du champ électrique statique \vec{E}_0 , on soumet le système à un champ électrique alternatif. Parmi les niveaux d'énergie déterminés en (I), indiquer entre lesquels une transition peut avoir lieu ? On donnera la réponse en fonction de la polarisation du champ électrique alternatif (selon Ox , Oy ou Oz) et on indiquera la fréquence de la (ou des) transition(s) correspondante(s).

On rappelle l'expression des orbitales ($1s$), ($2s$) et ($2p_z$) de l'atome d'hydrogène (en unités atomiques) ainsi que le résultat du calcul d'une intégrale eulérienne :

$$\begin{aligned}(1s) &= \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right)(2e^{-r}) \\(2s) &= \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right)\left(\frac{1}{2\sqrt{2}}\right)(2-r)e^{-r/2} \\(2p_z) &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\right)\left(\frac{1}{2\sqrt{6}}\right)re^{-r/2} \\ \int_0^\infty r^\alpha e^{-\lambda r} &= \frac{\alpha!}{\lambda^{\alpha+1}}\end{aligned}$$

Solution

I Terme de perturbation : $\hat{V} = eE_0z$

Correction au premier ordre pour $n=1$

$eE_0\langle 1s|z|1s\rangle = 0$ puisque la moyenne de z pour un état s (symétrie sphérique) est nulle.

Correction au premier ordre pour $n=2$:

il y a dégénérescence d'ordre 4. Il faut donc construire la sous-matrice associée à z , sur la base ($2s$, $2p_z$, $2p_x$, $2p_y$) :

- la moyenne de z pour chacun de ces quatre états est nulle. Les éléments diagonaux de cette matrice sont donc identiquement nuls.

- de même, pour des raisons de symétrie ou de parité des fonctions intervenant dans les produits scalaires (voir par exemple le problème (3.2)) :

$$\langle 2s|z|2p_x\rangle = \langle 2s|z|2p_y\rangle = \langle 2p_z|z|2p_x\rangle = \langle 2p_z|z|2p_y\rangle = \langle 2p_x|z|2p_y\rangle = 0$$

- Les seuls éléments non nuls de cette matrice sont :

$$\langle 2s | e\mathcal{E}_0 z | 2p_z \rangle = \langle 2p_z | e\mathcal{E}_0 z | 2s \rangle =$$

$$(e\mathcal{E}_0/16) \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^\infty r^4 (2-r) e^{-r} dr = -3e\mathcal{E}_0$$

Il reste à diagonaliser la matrice (2,2), construite sur $(2s, 2p_z)$:

$$[V] = -3e\mathcal{E}_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ qui a pour valeurs propres :}$$

$$-3e\mathcal{E}_0 \text{ (vecteur propre : } \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}})$$

$$3e\mathcal{E}_0 \text{ (vecteur propre : } \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}})$$

Les modifications de l'énergie sont schématisées figure 5.15 :

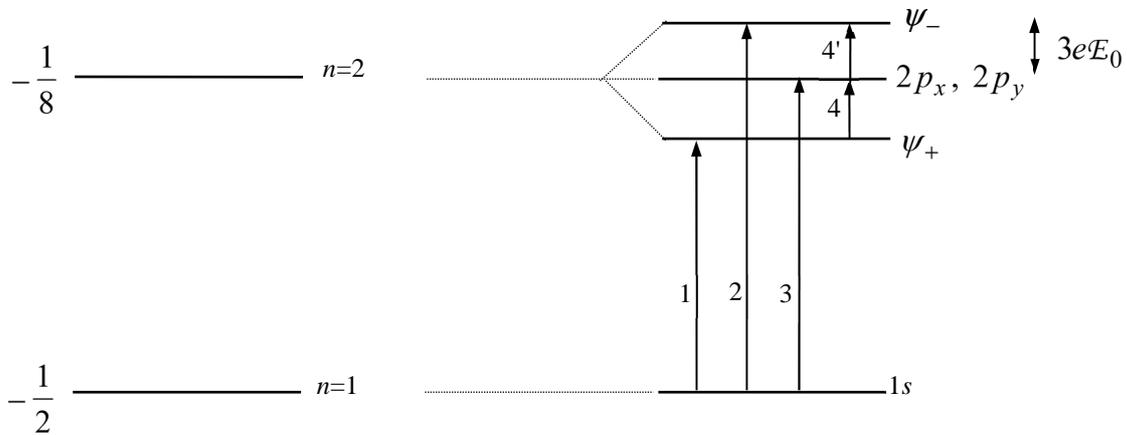


Figure 5.15

II Fonctions d'onde à l'ordre zéro :

Les orbitales $(1s)$, $(2p_x)$, $(2p_y)$ conviennent d'emblée, auxquelles il faut ajouter les fonctions issues des vecteurs propres de $[V]$ et de $(2s)$ et $(2p_z)$:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [(2s) + (2p_z)]$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [(2s) - (2p_z)]$$

III La règle de sélection $(\Delta\ell)=1$ s'applique.

- Polarisation selon z : la règle de sélection correspondante, $\Delta m=0$, provient de la valeur non nulle des quantités

$\langle \phi | z | \phi' \rangle$. Ici, grâce à la contribution de $(2p_z)$ dans ψ_+ et ψ_- :

$$(1s) \rightarrow \psi_+ \quad v_1 = \left(\frac{3}{8} - 3e\mathcal{E}_0 \right)$$

$$(1s) \rightarrow \psi_- \quad v_2 = \left(\frac{3}{8} + 3e\mathcal{E}_0 \right)$$

Il ne peut y avoir de transition entre ψ_+ et ψ_- car

$$\frac{1}{2} \langle (2s) + (2p_z) | z | (2s) - (2p_z) \rangle = 0.$$

- Polarisation selon x ou y : la règle de sélection correspondante, $(\Delta m)=1$ provient de la valeur non nulle des quantités $\langle \phi | x | \phi' \rangle$ ou $\langle \phi | y | \phi' \rangle$.

La transition $(1s) \rightarrow (2p_x), (2p_y)$ est la même que sans champ électrique : $\nu_3 \propto (3/8)$

Les transitions 4 et 4' entre ψ_+ et $(2p_x), (2p_y)$ d'une part et entre $(2p_x), (2p_y)$ et ψ_- d'autre part, sont également permises grâce à la contribution de $(2s)$ dans ψ_+ et ψ_- (qui assure le respect de la règle de sélection $(\Delta \ell)=1$). De plus, l'intégrale sur r dans l'expression de la probabilité de transition est non nulle :

$$\int_0^\infty r^4 (2-r) e^{-r} dr = -72$$

$$\nu_4 = \nu_{4'} = 3eE_0$$

Problème n° 19 : Structure hyperfine du niveau $n=1$ de l'atome d'hydrogène

Lorsque l'on prend en compte le moment de spin du proton, l'hamiltonien qui régit le comportement du système électron-noyau de l'atome d'hydrogène (le noyau n'intervient ici que par son spin) doit être complété par :

$$\hat{V} = \frac{a}{r^3} \hat{I}\hat{L} + b \left[\frac{3(\hat{I}\cdot\vec{r})(\hat{S}\cdot\vec{r})}{r^5} - \frac{\hat{I}\hat{S}}{r^3} \right] + c\hat{I}\hat{S}\delta(\vec{r})$$

\hat{L} représente le moment cinétique orbital, \hat{I} et \hat{S} les moments de spin nucléaire et électronique, respectivement, \vec{r} le rayon-vecteur noyau-électron, δ la fonction de Dirac : $\delta(\vec{r})$ est telle que

$$\int_{\text{espace}} f(\vec{r})\delta(\vec{r})d\tau = f(0) . \text{ Les constantes } a, b, c \text{ sont positives et ne dépendent que des unités choisies. } \hat{V} \text{ sera}$$

traité comme une perturbation. On supposera que le système non perturbé se trouve dans l'état $1s$ (on rappelle que l'orbitale ($1s$) s'exprime en unités atomiques selon $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}2e^{-r}$).

I - Caractériser les états du système non perturbé au moyen de cinq nombres quantiques (dont $n=1$) en tenant compte des spins électronique et nucléaire ; écrire les fonctions d'onde correspondantes (on utilisera la notation α, β pour les fonctions de spin).

II - Que représentent les deux premiers termes de \hat{V} ? Montrer qu'ils ne conduisent à aucune correction de l'énergie au premier ordre. On écrira ces deux termes de façon à faire apparaître les opérateurs de montée et de descente, et, le cas échéant, les variables angulaires.

III - Effectuer un calcul de perturbation au premier ordre pour le troisième terme de \hat{V} (« terme de contact de Fermi»). Montrer que les fonctions d'onde à l'ordre zéro sont fonctions propres de l'opérateur \hat{F}^2 (dont les valeurs propres seront notées $F(F+1)\hbar^2$ avec $\hat{F} = \hat{I} + \hat{S}$) et que chacun des nouveaux niveaux d'énergie peut être caractérisé par une valeur de F .

IV - Démontrer la possibilité de transitions magnétiques entre les niveaux ainsi obtenus sans qu'il soit nécessaire d'appliquer un champ magnétique statique. Cette transition pourra être induite par un champ magnétique alternatif $\vec{B}_1(t)$, avec comme opérateur de perturbation $-\vec{\mu}\vec{B}_1(t)$ où $\vec{\mu} = \gamma_I\vec{I} + \gamma_S\vec{S}$ (γ et γ_S : rapports gyromagnétiques du proton et de l'électron, respectivement).

Solution

I $n=1, \ell=0, m=0, m_S=\pm 1/2, m_I=\pm 1/2$

(S : spin électronique ; I : spin nucléaire)

Fonctions correspondant aux quatre jeux possibles de nombres quantiques :

$$\phi_1 = (1s)\alpha_S\alpha_I ; \phi_2 = (1s)\alpha_S\beta_I ; \phi_3 = (1s)\beta_S\alpha_I ; \phi_4 = (1s)\beta_S\beta_I$$

Le système non perturbé présente une dégénérescence d'ordre 4.

II Le premier terme de \hat{V} est l'homologue du couplage spin-orbite ; il s'agit ici du spin nucléaire :

$$\hat{I}\hat{L} = \hat{I}_z\hat{L}_z + \frac{1}{2}(\hat{I}_+\hat{L}_- + \hat{I}_-\hat{L}_+)$$

Comme $\hat{L}_z|\phi_j\rangle = \hat{L}_\pm|\phi_j\rangle = 0$, les éléments de la matrice associés à ce terme, $\langle\phi_i|\hat{I}\hat{L}|\phi_j\rangle$, sont tous nuls.

Le deuxième terme de \hat{V} correspond à l'interaction dipôle-dipôle entre les deux moments magnétiques associés aux moments de spin. Il peut s'écrire (voir problème 16)

$$\begin{aligned} & -\left[\hat{I}_z\hat{S}_z - \frac{1}{4}(\hat{I}_+\hat{S}_- + \hat{I}_-\hat{S}_+)\right](1 - 3\cos^2\theta) \\ & + \frac{3}{2}(\hat{I}_\pm\hat{S}_z + \hat{I}_z\hat{S}_\pm)\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi} \\ & + \frac{3}{4}(\hat{I}_{\pm z}\hat{S}_\pm)\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi} \end{aligned}$$

Seule l'expression opérationnelle en facteur de $(1 - 3\cos^2\theta)$ est susceptible de conduire à des éléments non nuls de la matrice associée à \hat{V} . Le calcul de ces éléments fera intervenir l'intégrale

$\int_0^\pi (3\cos^2\theta - 1)\sin\theta\cos\theta d\theta = 0$. Par conséquent, tous les éléments de la matrice (4,4) (construite sur le sous-espace des $\{\phi_i\}$) sont nuls et aucune correction de l'énergie (au premier ordre), due à ces deux premiers termes, n'est à envisager.

III Le terme de contact provient de l'interaction entre le spin électronique et le champ magnétique existant à l'intérieur du proton (qui est différent de celui créé à l'extérieur par le spin nucléaire). Du fait de la fonction δ ce terme n'est différent de zéro que si des orbitales s interviennent.

Les éléments de la matrice associée à ce terme de contact sont de la forme, avec $\eta = \alpha$ ou β :

$$\begin{aligned} V_{ij} &= c\langle(\eta_i\eta_S)_i|\hat{I}\hat{S}|(\eta_i\eta_S)_j\rangle \int_{\text{espace}} |1s|^2 \delta(\vec{r}) d\tau \\ &= c\langle(\eta_i\eta_S)_i|\hat{I}\hat{S}|(\eta_i\eta_S)_j\rangle |1s(r=0)|^2 = \frac{c}{\pi} \langle(\eta_i\eta_S)_i|\hat{I}\hat{S}|(\eta_i\eta_S)_j\rangle \end{aligned}$$

(où les opérateurs \hat{I} et \hat{S} doivent être également considérées comme des quantités vectorielles).

On obtient alors pour la matrice V , construite sur le sous-espace des $\{\phi_i\}$

$$\frac{c\hbar^2}{\pi} \begin{bmatrix} 1/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/4 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 & -1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/4 \end{bmatrix}$$

qui a pour valeurs propres :

$$\lambda = c\hbar^2/4\pi \text{ associée aux fonctions d'onde à l'ordre zéro : } \phi_1, \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3), \phi_4$$

$$\text{et } \lambda = -3c\hbar^2/4\pi \text{ associée à la fonction d'onde à l'ordre zéro : } \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

Vis-à-vis des variables de spins, l'ensemble des fonctions ϕ_i constitue un système orthonormé complet ; les fonctions, à l'ordre zéro, données ci-dessus sont donc fonctions propres de $\hat{I}\hat{S}$ et par conséquent fonctions propres de l'opérateur $\hat{F}^2 = \hat{I}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{I}\hat{S}$

avec pour valeurs propres

$$\hbar^2\left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{1}{2}\right) \text{ pour } \phi_1, \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3), \phi_4$$

et $\hbar^2 \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} - \frac{3}{2} \right)$ pour $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$

correspondant respectivement à $F=1$ et $F=0$.

D'où le diagramme de la figure 5.16 : (E_0 : énergie du système non perturbé)

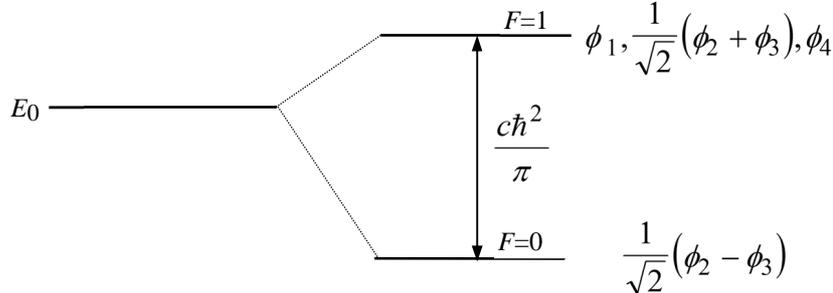


Figure 5.16

IV Perturbation dépendant du temps, apte à induire une transition : $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}_1(t)$. Il y a transition si

$\langle \psi_k | \vec{\mu} | \psi_\ell \rangle$ (moment de transition) est différent de zéro avec

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_I \beta_S - \beta_I \alpha_S)(1s)$$

et $\psi_l = \phi_1 = \alpha_I \alpha_S(1s)$

ou $\psi_l = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_I \beta_S + \beta_I \alpha_S)(1s)$

ou encore $\psi_l = \phi_3 = \beta_I \beta_S(1s)$

Pour un champ magnétique polarisé selon x ou y (directions arbitraires puisque le système ne comporte aucune direction privilégiée), le moment de transition faisant intervenir $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$ d'une part, ϕ_1 ou ϕ_4 d'autre part est non nul.

La transition entre les états étiquetés par $F=0$ et $F=1$ est donc permise. Elle est utilisée dans le MASER (Microwave Amplifier by Stimulated Emission of Radiation) à hydrogène : les atomes d'hydrogène d'état $F=1$ sont sélectionnés au moyen d'un dispositif de type Stern et Gerlach (voir problème 3.4) et stockés dans une cavité résonnante. Par émission induite (transition de $F=1$ à $F=0$), le système oscille. La fréquence, très stable et très pure de cet oscillateur, est égale à $c\hbar^2 / 4\pi^3$.

Par ailleurs, une émission spontanée de $F=1$ à $F=0$ (longueur d'onde de 21 cm) d'atomes se trouvant dans l'état excité $F=1$ permet de détecter par radio-astronomie les nuages d'hydrogène interstellaire.

Problème n° 20 : L'opérateur densité

Soit la fonction d'onde Ψ d'un système dépendant du temps, développée sur la base orthonormée $\{\phi_K\}$ des fonctions propres de l'hamiltonien du système stationnaire :

$$\Psi(t) = \sum_K C_K(t) \phi_K$$

Les fonctions de base ϕ_K sont strictement indépendantes du temps (i.e. le facteur exponentiel assurant la compatibilité entre l'équation de Schrödinger sous sa forme la plus générale et l'équation de Schrödinger de première espèce a été intégré dans $C_K(t)$).

On définit la matrice-densité σ par son élément (K,L) : $\sigma_{KL} = \overline{C_K C_L^*}$ où la barre représente une moyenne sur l'ensemble des systèmes constituant l'échantillon. On notera $\hat{\sigma}$ l'opérateur-densité, associé à la matrice-densité.

L'équation de Schrödinger s'écrit $\hat{H}\Psi = -\frac{1}{2i\pi} \frac{\partial \Phi}{\partial t}$ si l'hamiltonien est exprimé en unités de fréquence. On retiendra cette convention dans tout le problème.

I - A l'aide de l'équation de Schrödinger, calculer $\frac{dC_k}{dt}$ et $\frac{dC_L^*}{dt}$ et les exprimer en fonction d'éléments de la matrice associée à l'hamiltonien. Exprimer alors $\frac{d\sigma_{KL}}{dt}$ en fonction de l'élément (K,L) du commutateur $[\hat{\sigma}, \hat{H}]$. En déduire l'équation de Liouville-von Neumann :

$$\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = 2i\pi[\hat{\sigma}, \hat{H}]$$

II - On définira la moyenne d'une grandeur quelconque G par $\overline{G(t)} = \overline{\langle \Psi | \hat{G} | \Psi \rangle}$ où \hat{G} est l'opérateur associé à cette grandeur. Montrer que :

$$\overline{G(t)} = Tr(\hat{\sigma} \hat{G})$$

III - On considère maintenant un système stationnaire comportant deux niveaux d'énergie correspondant aux fonctions α et β et régi par les opérateurs de spin \hat{I}_x , \hat{I}_y et \hat{I}_z qui possèdent les propriétés suivantes :

$$[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hat{I}_z ; \hat{I}_z |\alpha\rangle = \left(\frac{1}{2}\right) |\alpha\rangle ; \hat{I}_z |\beta\rangle = -\left(\frac{1}{2}\right) |\beta\rangle$$

Sur la base $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$, les matrices associées à \hat{I}_x et \hat{I}_y s'expriment comme suit :

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} ; I_y = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

En vue de traiter la suite du problème, on devra démontrer les propriétés suivantes :

$$a) \hat{I}_x^2 = \hat{I}_y^2 = \hat{I}_z^2 = \frac{\hat{E}}{4} \text{ où } \hat{E} \text{ représente l'opérateur identité, et } \hat{I}_x \hat{I}_y = -\hat{I}_y \hat{I}_x = i \frac{\hat{I}_z}{2}$$

b) Si on définit l'opérateur exponentiel $\exp(\hat{U})$ par $\hat{E} + \hat{U} + \frac{\hat{U}^2}{2!} + \frac{\hat{U}^3}{3!} + \dots$, montrer que :

$$\exp(ia\hat{I}_x) = \cos\left(\frac{a}{2}\right)\hat{E} + 2i\sin\left(\frac{a}{2}\right)\hat{I}_x.$$

IV - Ce système est maintenant soumis à des interactions dépendant du temps telles qu'en se plaçant dans un référentiel approprié (référentiel tournant à une fréquence ν_1 par rapport à la direction z), l'hamiltonien peut s'écrire : $\hat{H} = -\nu_1\hat{I}_x$.

a) En se référant à l'équation d'évolution de $\hat{\sigma}$ (voir question (I)), vérifier que $\hat{\sigma}$ a pour solution :

$$\hat{\sigma}(t) = \exp(2i\pi\nu_1 t\hat{I}_x)\hat{\sigma}(0)\exp(-2i\pi\nu_1 t\hat{I}_x)$$

b) En utilisant les propriétés démontrées en (III) et en supposant que $\hat{\sigma}(0) = \Delta\hat{I}_z$ (où Δ est une constante), expliciter $\hat{\sigma}(t)$ en fonction de \hat{I}_z et \hat{I}_y .

V - En se référant à la propriété démontrée en (II), calculer $\overline{\langle I_z(0) \rangle}$ et $\overline{\langle I_y(0) \rangle}$. Déduire de (IV) le laps de temps pendant lequel l'interaction représentée par $\hat{H} = -\nu_1\hat{I}_x$ doit être appliquée pour que :

a) $\hat{\sigma}(t) = -\Delta\hat{I}_z$; en calculant $\overline{\langle I_z(t) \rangle}$ et $\overline{\langle I_y(t) \rangle}$, montrer qu'il s'agit d'une inversion.

b) $\hat{\sigma}(t) = \Delta\hat{I}_y$; en calculant $\overline{\langle I_z(t) \rangle}$ et $\overline{\langle I_y(t) \rangle}$, montrer qu'il s'agit d'une rotation de 90° .

Solution

I

$$-\frac{1}{2i\pi} \sum_{K'} \frac{dC_{K'}}{dt} \phi_{K'} = \hat{H} \sum_{K'} C_{K'} \phi_{K'}$$

$$\frac{d}{dt} C_K = -2i\pi \sum_{K'} C_{K'} H_{KK'} ; \frac{d}{dt} C_L^* = 2i\pi \sum_{K'} C_{K'}^* H_{K'L}$$

$$\frac{d}{dt} \sigma_{KL} = -2i\pi \sum_{K'} (H_{KK'} \sigma_{K'L} - \sigma_{KK'} H_{K'L}) = 2i\pi (\sigma H - H \sigma)_{KL}$$

d'où $\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = 2i\pi [\hat{\sigma}, \hat{H}]$

II $\overline{\langle G(t) \rangle} = \langle \sum_L C_L \phi_L | \hat{G} | \sum_K C_K \phi_K \rangle = \sum_{L,K} \overline{C_L^* C_K} \langle \phi_L | \hat{G} | \phi_K \rangle$
 $= \sum_{L,K} \sigma_{KL} G_{LK} = Tr(\sigma G)$

III

a) $I_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$; en effectuant les produits matriciels appropriés : $\hat{I}_x^2 = \hat{I}_y^2 = \hat{I}_z^2 = \frac{1}{4} \hat{E}$.

De même pour $\hat{I}_x \hat{I}_y = -\hat{I}_y \hat{I}_x = \frac{i}{2} \hat{I}_z$

b)

$$\begin{aligned}\exp(ia\hat{I}_x) &= \hat{E} + ia\hat{I}_x - \frac{a^2}{2!}(\hat{I}_x)^2 - i\frac{a^3}{3!}(\hat{I}_x)^3 + \frac{a^4}{4!}(\hat{I}_x)^4 + i\frac{a^5}{5!}(\hat{I}_x)^5 + \dots \\ &= \hat{E} \left[1 - \frac{(a/2)^2}{2!} + \frac{(a/2)^4}{4!} - \dots \right] + 2i\hat{I}_x \left[\frac{(a/2)^3}{3!} - \frac{(a/2)^5}{5!} + \dots \right] \\ \text{d'où } \exp(ia\hat{I}_x) &= \cos\left(\frac{a}{2}\right)\hat{E} + 2i\sin\left(\frac{a}{2}\right)\hat{I}_x\end{aligned}$$

IV

a) $\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = 2i\pi\nu_1\hat{I}_x\hat{\sigma} - 2i\pi\nu_1\hat{\sigma}\hat{I}_x = 2i\pi[\hat{\sigma}, -\nu_1\hat{I}_x]$

b) avec $a = 2\pi\nu_1 t$

$$\begin{aligned}\hat{\sigma} &= \Delta \left(\cos\frac{a}{2}\hat{E} + 2i\sin\frac{a}{2}\hat{I}_x \right) \hat{I}_z \left(\cos\frac{a}{2}\hat{E} - 2i\sin\frac{a}{2}\hat{I}_x \right) \\ &= \cos^2\frac{a}{2}\hat{I}_z - 2i\cos\frac{a}{2}\sin\frac{a}{2}\hat{I}_z\hat{I}_x + 2i\sin\frac{a}{2}\cos\frac{a}{2}\hat{I}_x\hat{I}_z \\ &\quad + 4\sin^2\frac{a}{2}\hat{I}_x\hat{I}_z\hat{I}_x\end{aligned}$$

A partir de $\hat{I}_x\hat{I}_y = -\hat{I}_y\hat{I}_x = i\frac{\hat{I}_z}{2}$ et par permutations circulaires : $\hat{I}_z\hat{I}_x = -\hat{I}_x\hat{I}_z = i\frac{\hat{I}_y}{2}$ et

$$\hat{I}_x\hat{I}_y\hat{I}_z = -\left(i\frac{\hat{I}_y}{2}\right)\hat{I}_x = -\frac{\hat{I}_z}{4} \text{ d'où : } \hat{\sigma} = \Delta \left[\cos(2\pi\nu_1 t)\hat{I}_z + \sin(2\pi\nu_1 t)\hat{I}_y \right]$$

V

$$\overline{\langle I_z(0) \rangle} = \text{Tr}(\hat{\sigma}(0)\hat{I}_z) = \Delta \text{Tr}(\hat{I}_z^2) = \Delta/2$$

$$\overline{\langle I_y(0) \rangle} = \Delta \text{Tr}(\hat{I}_z\hat{I}_y) = -\frac{i\Delta}{2} \text{Tr}(I_x) = 0$$

a) pour $2\pi\nu_1 t = \pi \left(t = \frac{1}{2\nu_1} \right)$, $\hat{\sigma}(t) = -\Delta\hat{I}_z$ donc $\overline{\langle I_z(t) \rangle} = -\frac{\Delta}{2}$ et $\overline{\langle I_y(t) \rangle} = 0$

b) pour $2\pi\nu_1 t = \frac{\pi}{2} \left(t = \frac{1}{4\nu_1} \right)$, $\hat{\sigma}(t) = -\Delta\hat{I}_y$ donc $\overline{\langle I_z(t) \rangle} = 0$ et $\overline{\langle I_y(t) \rangle} = -\frac{\Delta}{2}$

Constantes fondamentales

Quantité	Symbole ou définition	Valeur et unités
Perméabilité du vide	μ_0	$4 \pi 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$
Vitesse de la lumière	c	$299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$
Permittivité du vide	$\epsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$	$4 \pi \epsilon_0 \approx \frac{1}{9} 10^{-9}$
Constante de Planck	h	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
	$\hbar = h/2\pi$	$1,0554 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
Charge élémentaire	e	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	N_A, L	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante du gaz parfait	R	$8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k = R/N_A$	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Calorie		$4,184 \text{ J}$
Masse de l'électron	m_e	$9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Masse du proton	m_p	$1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Rayon de Bohr	a_0	$0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Magnéton de Bohr	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$	$9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Facteur de Landé de l'électron libre	g_e	$2,002\,319\,304\,386$

Facteurs de conversion

Unité	cm^{-1}	MHz	kJ
1 cm^{-1}	1	29 979,25	$1,98645 \times 10^{-26}$
1 MHz	$3,33564 \times 10^{-5}$	1	$6,62608 \times 10^{-31}$
1 kJ	$5,03411 \times 10^{25}$	$1,50919 \times 10^{30}$	1
1 eV	8 065,54	$2,41799 \times 10^8$	$1,60218 \times 10^{-22}$
1 kJ mol^{-1}	83,5935	$2,50607 \times 10^6$	$1,66054 \times 10^{-24}$
1 Hartree	$2,19474 \times 10^5$	$6,57967 \times 10^9$	$4,35974 \times 10^{-21}$
Unité	eV	kJ mol^{-1}	Hartree
1 cm^{-1}	$1,23984 \times 10^{-4}$	$1,19627 \times 10^{-2}$	$4,55635 \times 10^{-6}$
1 MHz	$4,13567 \times 10^{-9}$	$3,99031 \times 10^{-7}$	$1,51983 \times 10^{-10}$
1 kJ	$6,24151 \times 10^{21}$	$6,02214 \times 10^{23}$	$2,29371 \times 10^{-20}$
1 eV	1	96,485	$3,67495 \times 10^{-2}$
1 kJ mol^{-1}	$1,03643 \times 10^{-2}$	1	$3,80880 \times 10^{-4}$
1 Hartree	27,21126	$2,62550 \times 10^3$	1

Spectre électromagnétique

	Ondes radio	Microondes	Ondes millimétriques			Infrarouge proche	Visible	uv proche	uv lointain	Rayons X	Rayons γ
					infrarouge lointain						
					⋮						
mm	300	3	1	0,5							
nm					50 000	770	390	200	1,0	0,05	
GHz	1	100	300	600	6000						
cm⁻¹	0,033	3,3	10	20	200	13 000	26 000	50 000	10 ⁷		
eV							6	1 200			