

Mécanique quantique – L2

Chayma Bouazza - Antoine Bourget - Sébastien Laurent

Correction du DM

1 Echo de Spin

1. $\hat{S}_{i=x,y,z} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_i$
avec $\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ et $\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.

$$\hat{S}_u = \cos \varphi \hat{S}_x + \sin \varphi \hat{S}_y \Rightarrow \hat{S}_u = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & 0 \end{pmatrix}.$$

Les valeurs propres de \hat{S}_u sont $\pm \frac{\hbar}{2}$, associées aux vecteurs propres $|\pm\rangle_u$.

$$\begin{aligned} |+\rangle_u &= \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-i\varphi/2} |+\rangle_z + e^{i\varphi/2} |-\rangle_z) \\ |-\rangle_u &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-e^{-i\varphi/2} |+\rangle_z + e^{i\varphi/2} |-\rangle_z) \end{aligned}$$

Ceci est un choix de phase possible parmi d'autres.

2. $\hat{H} = -\gamma \hat{S} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma B_0 \hat{S}_z$

Les vecteurs propres sont $|\pm\rangle_z$, associés aux valeurs propres $\lambda_{\pm} = \mp \frac{\hbar}{2} \gamma B_0$.

3. Pour un hamiltonien indépendant du temps, l'opérateur d'évolution est donné par :

$$U(t, t_0) = e^{\frac{-i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}}$$

et l'état du système à un instant t est donné par :

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle$$

Le système est préparé initialement dans l'état $|+\rangle_u$.

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-i(\varphi-\gamma B_0 t)/2} |+\rangle_z + e^{i(\varphi-\gamma B_0 t)/2} |-\rangle_z)$$

4. On a :

$$\hat{S}_x |\pm\rangle_z = \frac{\hbar}{2} |\mp\rangle_z$$

$$\hat{S}_y |\pm\rangle_z = \pm i \frac{\hbar}{2} |\mp\rangle_z$$

On déduit les valeurs moyennes de \hat{S}_x et \hat{S}_y à un instant t :

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_x \rangle_t &= \frac{\hbar}{2} \cos(\varphi - \gamma B_0 t) = \langle \hat{S}_x \rangle_0 \cos(\gamma B_0 t) + \langle \hat{S}_y \rangle_0 \sin(\gamma B_0 t) \\ \langle \hat{S}_y \rangle_t &= \frac{\hbar}{2} \sin(\varphi - \gamma B_0 t) = -\langle \hat{S}_x \rangle_0 \sin(\gamma B_0 t) + \langle \hat{S}_y \rangle_0 \cos(\gamma B_0 t) \end{aligned}$$

5. On peut écrire :

$$\begin{pmatrix} \langle \hat{S}_x \rangle_t \\ \langle \hat{S}_y \rangle_t \end{pmatrix} = \mathcal{R}_T \begin{pmatrix} \langle \hat{S}_x \rangle_0 \\ \langle \hat{S}_y \rangle_0 \end{pmatrix}$$

où $\mathcal{R}_T = \begin{pmatrix} \cos(\gamma B_0 t) & \sin(\gamma B_0 t) \\ -\sin(\gamma B_0 t) & \cos(\gamma B_0 t) \end{pmatrix}$ est la matrice de rotation d'angle $\omega_0 t = -\gamma B_0 t$ autour de l'axe u_z . On retrouve la précession du spin autour de l'axe u_z à la pulsation de Larmor ω_0 .

6. (a) Le système est préparé dans l'état $|+\rangle_x$ donc : $\langle \hat{S}_x \rangle_0 = \frac{\hbar}{2}$, $\langle \hat{S}_y \rangle_0 = 0$ et $\langle \hat{S}_z \rangle_0 = 0$.

$$\langle \hat{M}_x \rangle_0 = \frac{N\gamma\hbar}{2}$$

(b) Pour $t \neq 0$ on a $\langle \hat{S}_x \rangle_t = \frac{\hbar}{2} \cos(\gamma B t)$. Le champ magnétique varie d'une manière homogène sur ΔB . L'aimantation totale de l'échantillon vaut :

$$\langle \hat{M}_x \rangle_t = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\gamma\hbar}{2} \cos(\gamma B_\alpha t)$$

$N \gg 1$ donc on peut faire l'approximation : $\sum \rightarrow \int$

$$\begin{aligned} \langle \hat{M}_x \rangle_t &= \int_{B_0 - \frac{\Delta B}{2}}^{B_0 + \frac{\Delta B}{2}} \frac{\gamma\hbar}{2} \cos(\gamma B_\alpha t) \frac{N}{\Delta B} dB_\alpha \\ \langle \hat{M}_x \rangle_t &= \frac{\gamma\hbar}{2} \frac{N}{\Delta B} \left[\frac{1}{\gamma t} \sin(\gamma B_\alpha t) \right]_{B_0 - \frac{\Delta B}{2}}^{B_0 + \frac{\Delta B}{2}} \\ \langle \hat{M}_x \rangle_t &= \frac{\hbar}{2} \frac{N}{\Delta B t} \left[2 \cos(\gamma t B_0) \sin\left(\gamma t \frac{\Delta B}{2}\right) \right] \end{aligned}$$

d'où le résultat :

$$\langle \hat{M}_x \rangle_t = \frac{N\gamma\hbar}{2} \left[\cos(\omega_0 t) \operatorname{sinc}\left(\frac{\Delta\omega t}{2}\right) \right]$$

avec $\omega_0 = -\gamma B_0$ et $\Delta\omega = \gamma\Delta B$

7. (a) Application d'un pulse RF de phas π .
(b) Après la rotation du spin on a :

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_x \rangle_{T^-} &= \langle \hat{S}_x \rangle_{T^+} \\ \langle \hat{S}_y \rangle_{T^-} &= -\langle \hat{S}_y \rangle_{T^+} \\ \langle \hat{S}_z \rangle_{T^-} &= -\langle \hat{S}_z \rangle_{T^+} \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_x \rangle_T &= \frac{\hbar}{2} \cos(\gamma B_0 T) \\ \langle \hat{S}_y \rangle_T &= \frac{\hbar}{2} \sin(\gamma B_0 T) \end{aligned}$$

- (c) D'après la question 4, l'évolution des composantes de spin est donnée par :

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_x \rangle_t &= \langle \hat{S}_x \rangle_0 \cos(\gamma B_0 t) + \langle \hat{S}_y \rangle_0 \sin(\gamma B_0 t) \\ \langle \hat{S}_y \rangle_t &= -\langle \hat{S}_x \rangle_0 \sin(\gamma B_0 t) + \langle \hat{S}_y \rangle_0 \cos(\gamma B_0 t) \end{aligned}$$

- (d) En posant $t = t' - T$ et en regardant l'instant $t' = T$, on a

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_x \rangle_{2T} &= \langle \hat{S}_x \rangle_0 \\ \langle \hat{S}_y \rangle_{2T} &= 0 \end{aligned}$$

- (e) L'aimantation totale de l'échantillon est restituée. Ce résultat ne dépend pas de la valeur du champ magnétique.

2 Spectre de vibration-rotation des molécules diatomiques

1. Le terme à la puissance 6, terme attractif dominant à grande distance, porte le nom d'interaction de Van der Waals. En revanche, l'exposant 12 du terme répulsif, dominant à courte distance, est empirique : il s'agit là de rendre compte de façon ad-hoc de la répulsion de Pauli entre les électrons, qui empêche l'interpénétration mutuelle des nuages électroniques de deux atomes.
2. $r_e = 2^{1/6}R$ et $V(r_e) = -V_0/4$.
3. $R \sim 10^{-10}m$ et $V_0 \sim 1\text{eV}$
4. $k = 9 \times 2^{2/3} \times V_0/R^2$.
5. $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$.

$$\omega = \sqrt{\left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right) 9 \times 2^{2/3} \times \frac{V_0}{R^2}}. \quad (1)$$

Ce qui donne $\omega \sim 10^{15}\text{Hz}$

6.

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(r) = H_G + H_{rel} \quad (2)$$

avec $[H_G, H_{rel}] = 0$. Donc on peut chercher les états propres du hamiltonien sous la forme d'un produit d'états propres de H_G et H_{rel} . H_G est le hamiltonien d'une particule libre, dont on connaît donc les fonctions propres. On a donc

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)\right)\chi = W\chi. \quad (3)$$

7. Le problème est invariant par rotation (le hamiltonien ne dépend de \mathbf{r} que *via* sa norme) donc on peut chercher les fonctions propres sous la forme de fonctions propres de \mathbf{L}^2 et de L_z . On peut donc écrire

$$\chi(\mathbf{r}) = \frac{u(r)}{r} Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \quad (4)$$

avec

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\partial_r^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) + V(r) - W\right]u(r) = 0 \quad (5)$$

8. $\hbar/\mu r_e^2 \omega \sim 10^{-2}$

9. En faisant le développement de V l'équation s'écrit

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\partial_r^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r_e) + \frac{\mu\omega^2}{2}(r - r_e)^2 - W\right]u(r) = 0 \quad (6)$$

ce qui devient, en supposant que r est proche de r_e :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\partial_r^2 + V_{eff} - W\right]u(r) = 0 \quad (7)$$

avec V_{eff} donné dans l'énoncé.

10. Il s'agit simplement d'un potentiel harmonique, dont le niveau fondamental est décalé de la quantité (indépendante de r) $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_e^2} + V(r_e)$. Il suffit donc d'ajouter cette quantité aux niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique $\hbar\omega(n + 1/2)$ pour $n \in \mathbb{N}$. Cet entier n est relié aux vibrations de la molécule, alors que l est lié à la rotation, d'où la terminologie.
11. Sauf cas particulier, le niveau $W_{n,l}$ est dégénéré $2l + 1$ fois.
12. Dans l'état fondamental, $l = n = 0$. L'équation vérifiée par u est

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \partial_r^2 + \frac{\mu\omega^2}{2} (r - r_e)^2 - \frac{\hbar\omega}{2} \right] u(r) = 0 \quad (8)$$

Cette équation admet pour solution les fonctions proportionnelles à $\exp\left(-\frac{\mu\omega}{2\hbar}(r - r_e)^2\right)$. On a $\chi(\mathbf{r}) = \frac{C}{r} \exp\left(-\frac{\mu\omega}{2\hbar}(r - r_e)^2\right)$ avec C une constante de normalisation, déterminée par la condition

$$\iiint \frac{C^2}{r^2} \exp\left(-\frac{\mu\omega}{\hbar}(r - r_e)^2\right) r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = 1 \quad (9)$$

Si on approxime l'intégrale sur $0 \leq r$ par une intégrale sur $r \in \mathbb{R}$, le membre de gauche vaut $4\pi C^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{\mu\omega}}$, d'où l'on tire C . La largeur de la fonction d'onde autour du maximum $r = r_e$ est de l'ordre de $\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} \ll r_e$ d'après la question 8, donc les approximations effectuées sont justifiées.

13. Le potentiel vaut

$$U(x, y, z, t) = -E_0 z \cos \omega_L t. \quad (10)$$

Le Hamiltonien total s'écrit donc, en ajoutant le terme de couplage électrostatique

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(r) + q_e U(x_A, y_A, z_A, t) - q_e U(x_B, y_B, z_B, t) \quad (11)$$

Du fait de la linéarité du potentiel électrostatique, on voit que l'approximation dipolaire est exacte ici :

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(r) - \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (12)$$

Notons que $\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t) = d_z E(t) = q_e z E_0 \cos \omega_L t$.

14. Le hamiltonien est toujours invariant par translation globale $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R} + \mathbf{a}$. On en déduit que \mathbf{P} se conserve, et on peut écrire à tout instant $|\psi(t)\rangle = |\mathbf{P}\rangle \otimes |\chi(t)\rangle$, où le second facteur décrit le mouvement relatif des atomes. L'équation vérifiée par χ est simplement l'équation de Schrödinger associée au Hamiltonien relatif :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) - d_z E(t) \right) \chi(t) = i\hbar \dot{\chi}(t). \quad (13)$$

15. On injecte la relation donnée dans l'équation ci-dessus. En utilisant le fait que $|n, l, m_l\rangle$ est vecteur propre de $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r)$ de valeur propre $W_{n,l}$, la moitié des termes se simplifient, et on obtient finalement

$$- \sum_{n', l', m'_l} c_{n', l', m'_l} e^{-iW_{n', l', m'_l} t / \hbar} E(t) d_z |n', l', m'_l\rangle = i\hbar \sum_{n', l', m'_l} \dot{c}_{n', l', m'_l} e^{-iW_{n', l', m'_l} t / \hbar} |n', l', m'_l\rangle. \quad (14)$$

16. On projette sur l'état $|n', l', m'_l\rangle$:

$$- \sum_{n'', l'', m''_l} c_{n'', l'', m''_l} e^{-iW_{n'', l'', m''_l} t/\hbar} E(t) \langle n', l', m'_l | d_z | n'', l'', m''_l \rangle = i\hbar \dot{c}_{n', l', m'_l} e^{-iW_{n', l', m'_l} t/\hbar}. \quad (15)$$

Dans le membre de gauche, le terme prédominant est celui qui correspond à $(n'', l'', m''_l) = (n, l, m_l)$. On néglige les autres termes, ce qui donne

$$-e^{-iW_{n, l, m_l} t/\hbar} E(t) \langle n', l', m'_l | d_z | n, l, m_l \rangle = i\hbar \dot{c}_{n', l', m'_l} e^{-iW_{n', l', m'_l} t/\hbar}. \quad (16)$$

Finalement

$$\dot{c}_{n', l', m'_l} = \frac{i}{\hbar} e^{-i(W_{n, l, m_l} - W_{n', l', m'_l})t/\hbar} E(t) \langle n', l', m'_l | d_z | n, l, m_l \rangle. \quad (17)$$

Il ne reste plus qu'à intégrer ceci. On voit que c_{n', l', m'_l} est proportionnel à $\langle n', l', m'_l | d_z | n, l, m_l \rangle$.

17. On rappelle que $\langle n, l, m_l | r, \theta, \varphi \rangle = \chi(\mathbf{r}) = \frac{u_n(r)}{r} Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$. On calcule donc

$$D_{nlm_l, n'l'm'_l} = \langle n', l', m'_l | d_z | n, l, m_l \rangle \quad (18)$$

$$= \iiint r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \langle n', l', m'_l | d_z | r, \theta, \varphi \rangle \langle r, \theta, \varphi | n, l, m_l \rangle \quad (19)$$

$$= \iiint r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \langle n', l', m'_l | q_e r \cos \theta | r, \theta, \varphi \rangle \langle r, \theta, \varphi | n, l, m_l \rangle \quad (20)$$

$$= \iiint r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi q_e r \cos \theta \frac{u'_{n'}(r)}{r} Y_{l'}^{m'_{l'}}(\theta, \varphi) \frac{u_n(r)}{r} Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)^* \quad (21)$$

$$= A_{nn'} B_{lm_l, l'm'_l}. \quad (22)$$

$$(23)$$

18. En utilisant le formalisme de TD sur l'oscillateur harmonique, on voit que $A_{nn'}$ est proportionnel à $\langle n | Z + 1 | n' \rangle$, ce qui est proportionnel à $\langle n | a + a^\dagger + 1 | n' \rangle$. En utilisant l'action des opérateurs a et a^\dagger sur les vecteurs $|n\rangle$ on obtient que le produit est nul si $n \neq n'$ et $n \neq n \pm 1$.
19. La dépendance en φ de $Y_l^{m_l}$ est $\exp i m_l \varphi$. On en déduit immédiatement le résultat.
20. La parité de $Y_l^{m_l}$ est $(-1)^l$. L'intégrande dans $A_{nn'}$ est donc de parité $(-1)^{(l + l' + 1)}$. Pour que l'intégrale soit non-nulle il faut ainsi que $l = l' \pm 1$.
21. On a $k_b T \sim 10^{-21} \text{J}$, $\hbar \omega \sim 10^{-19} \text{J}$ et $\hbar^2/2\mu r_e^2 \sim 10^{-21} \text{J}$. Donc à température ambiante, seront principalement occupés les états avec $n = 0$ et l de l'ordre de l'unité.
22. A température ambiante le champ électrique ne sera absorbé que pour les transitions $n = 0, l \Rightarrow n = 1, l + 1$, $n = 0, l \Rightarrow n = 1, l - 1$ et $n = 0, l \Rightarrow n = 0, l + 1$. Ce qui donne les fréquences recherchées.
23. La ligne centrale "manquante" correspond à la transition interdite $n = 0 \Rightarrow n = 1$, ce qui permet d'en déduire ω . Les lignes à droite correspondent aux transitions $n = 0, l \Rightarrow n = 1, l + 1$ et les lignes à gauche correspondent aux transitions $n = 0, l \Rightarrow n = 1, l - 1$, l'intervalle entre deux lignes successives nous donne donc $\hbar^2/2\mu r_e^2$. On trouve notamment que $r_e \simeq 1.5 \times 10^{-10}$.