Mécanique quantique

Devoir maison

À rendre le 11 janvier 2016

1 Echo de spin

On considère un atome de spin 1/2 dont on note $|\pm\rangle_z$ les états propres du moment cinétique selon z. On note γ le facteur gyromagnétique de l'atome.

1. Soit $\boldsymbol{u}$ un vecteur unitaire du plan (x, y) dont on note φ l'angle par rapport à l'axe x. Rappeler l'expression de la composante $\widehat{S}_{i=x,y,z}$ du spin en fonction des matrices de Pauli $\widehat{\sigma}_i$. Quels sont les états propres et les valeurs propres de $\widehat{S}_{\boldsymbol{u}} = \widehat{\boldsymbol{S}} \cdot \boldsymbol{u}$.
2. On plonge l'atome dans un champ magnétique constant $\boldsymbol{B}_0$ aligné selon l'axe z. Écrire le hamiltonien $\widehat{H}$ du système. Préciser ses états propres et ses énergies propres.
3. On prépare à $t = 0$ le système dans l'état $|+\rangle_{\boldsymbol{u}}$. Donner dans la base $|\pm\rangle_z$ l'état $|\psi(t)\rangle$ du système à un instant t ultérieur.
4. En déduire l'expression des valeurs moyennes de $\widehat{S}_x$ et $\widehat{S}_y$ à l'instant t en fonction de leurs valeurs à $t = 0$.
5. Montrer que
$$\begin{pmatrix} \langle \widehat{S}_x \rangle_t \\ \langle \widehat{S}_y \rangle_t \end{pmatrix} = \mathcal{R}_t \cdot \begin{pmatrix} \langle \widehat{S}_x \rangle_0 \\ \langle \widehat{S}_y \rangle_0 \end{pmatrix},$$
où $\mathcal{R}_t$ est une matrice 2×2 dont on donnera l'expression ainsi que l'interprétation géométrique. Quel résultat physique retrouve-t-on ?
6. *Élargissement inhomogène*. On considère un ensemble de N atomes identiques au précédent que l'on place tous initialement dans l'état $|+\rangle_x$.
   (a) Que valent les différentes composantes du spin de chaque atome ? En déduire le moment magnétique total moyen (ou aimantation) de l'assemblée d'atomes à l'instant initial.
   (b) On laisse à présent évoluer le système sous l'effet du champ magnétique extérieur. On fait cependant l'hypothèse que celui-ci est inhomogène et que le spin de l'atome α évolue sous l'effet d'un champ magnétique $\boldsymbol{B}_\alpha$ toujours aligné selon z mais dont le module B_α dépend de α. On fait l'hypothèse qu'au sein de l'échantillon, les valeurs de B_α sont réparties uniformément entre $B_0 - \Delta B/2$ et $B_0 + \Delta B/2$. On pose sinc la fonction sinus cardinal, avec
$$\mathrm{sinc}(x) = \frac{\sin(x)}{x}.$$
   Montrer qu'après un temps t l'aimantation selon x vaut
$$\langle M_x \rangle_t = \frac{N\gamma\hbar}{2} \cos(\omega_0 t) \mathrm{sinc}\left(\frac{\Delta\omega t}{2}\right),$$
   où l'on donnera l'expression de ω_0 et $\Delta\omega$ en fonction des paramètres du problème.

(c) Tracer l'évolution de $\langle M_x \rangle_t$ et comparer à l'évolution attendue dans un champ magnétique uniforme.

7. *Échos de spin.* La technique d'écho de spin permet en RMN de refocaliser les spins atomiques malgré les inhomogénéités de champs discutées dans les questions précédentes. On prépare le système comme précédemment, et à l'instant $t = T$, on effectue une rotation d'un angle π des spins atomiques autour de l'axe x.

   (a) Comment peut-on réaliser cette rotation en pratique (on pourra s'inspirer du principe de la RMN) ?

   (b) On considère un atome individuel. Quelles sont les valeurs moyennes de $\langle \widehat{S}_{i=x,y,z} \rangle$ juste après la rotation du spin ?

   (c) À l'aide des questions précédentes, en déduire les valeurs moyennes du spin atomique à $t = T + t'$.

   (d) Qu'obtient-on à $t' = T$?

   (e) Ce résultat dépend-il de la valeur du champ magnétique extérieur B_0 ? Qu'en déduit-on pour l'aimantation globale de l'échantillon ?

2 Spectre de vibration-rotation des molécules diatomiques

On considère une molécule diatomique constituée de deux atomes A et B de masses respectives m_A et m_B (si nécessaire, on prendra pour les applications numériques le cas de la molécule HBr). On admet que l'énergie potentielle d'interaction des deux atomes placés à une distance r l'un de l'autre peut s'écrire

$$V(r) = V_0 \left(\left(\frac{R}{r} \right)^{12} - \left(\frac{R}{r} \right)^{6} \right).$$

1. Tracer l'allure de V. Quelle est l'origine physique des différents termes ?
2. Montrer que V possède un minimum en $r = r_e$ que vous évaluerez en fonction de R. Quelle est la profondeur du potentiel moléculaire ?
3. En déduire un ordre de grandeur de V_0 et R.
4. On suppose que la distance entre les deux atomes reste de l'ordre de r_e. Montrer que l'on peut approcher le potentiel par

$$V(r) \simeq V(r_e) + k(r - r_e)^2/2 + ...,$$

   où k est une constante que l'on exprimera à l'aide des paramètres du problème.
5. On pose $\omega = \sqrt{k/\mu}$ où μ est la masse réduite du système AB. Donner l'expression de ω en fonction des paramètres du système ainsi que son ordre de grandeur.
6. Écrire le hamiltonien du système en fonction de l'impulsion $\widehat{\boldsymbol{P}}$ du centre de masse de la molécule et de l'impulsion relative $\widehat{\boldsymbol{p}}$ (on notera $M = m_A + m_B$ la masse totale de la molécule). Montrer que les états propres du hamiltonien se mettent sous la forme

$$\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) = \frac{e^{i\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{R}}/\hbar}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \chi(\boldsymbol{r}).$$

   De quelle équation χ est-elle solution ? On notera les énergies propres E sous la forme

$$E = \frac{P^2}{2M} + W\,.$$

7. Expliquer pourquoi on peut chercher les fonctions χ sous la forme

$$\chi(\boldsymbol{r}) = \frac{u(r)}{r} Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi)\,.$$

De quelle équation différentielle u est-elle solution ?

8. Donner un ordre de grandeur du rapport $\hbar/\mu r_e^2\omega$.
9. À l'aide de la question précédente, montrer que si la fonction d'onde χ reste piquée autour de $r = r_e$, on peut se ramener à l'étude d'un problème unidimensionnel dans un potentiel effectif

$$V_{\text{eff}} = V(r_e) + \frac{\mu\omega^2}{2}(r - r_e)^2 + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r_e^2}.$$

10. En déduire que les énergies propres du mouvement relatif sont données par $W_{n,\ell} = V(r_e) + \hbar\omega(n + 1/2) + \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2}\ell(\ell+1)$, où n et ℓ sont deux entiers naturels. Pourquoi parle-t-on de spectre de « vibration-rotation » ?
11. Sauf cas particulier, quelle est la dégénérescence de chaque niveau ? Expliquer pourquoi.
12. Donner l'extension de la fonction d'onde de l'état fondamental en fonction de $\hbar$, ω et μ. Discuter la validité du développement du potentiel près de son minimum.

On cherche à présent à sonder le spectre de vibration-rotation de la molécule en appliquant un champ électrique oscillant. On suppose ici que du fait de leurs électronégativités respectives, les espèces A et B sont ionisées, A portant une charge $+q_e$ et B une charge $-q_e$.

13. On excite la molécule avec un champ électrique oscillant $\boldsymbol{E}(t) = E_0 \cos(\omega_L t)\boldsymbol{u}_z$. Calculer le potentiel électrostatique associé (noté U) et écrire le hamiltonien du système {atome + champ}. On note $\widehat{\boldsymbol{d}} = q_e \widehat{\boldsymbol{r}}$ l'opérateur dipôle électrique de la molécule.
14. La molécule est préparée à $t = 0$ dans l'état $|\boldsymbol{P}, n, \ell, m_\ell\rangle$. Montrer qu'on peut chercher son état à un instant t ultérieur sous la forme $|\psi(t)\rangle = |\boldsymbol{P}\rangle \otimes |\chi(t)\rangle$, où $|\chi(t)\rangle$ décrit l'état relatif des deux atomes. De quelle équation $|\chi(t)\rangle$ est-il solution ?
15. On pose

$$|\chi(t)\rangle = \sum_{n',\ell',m'_\ell} c_{n',\ell',m'_\ell} e^{-iW_{n',\ell'}t/\hbar} |n', \ell', m'_\ell\rangle.$$

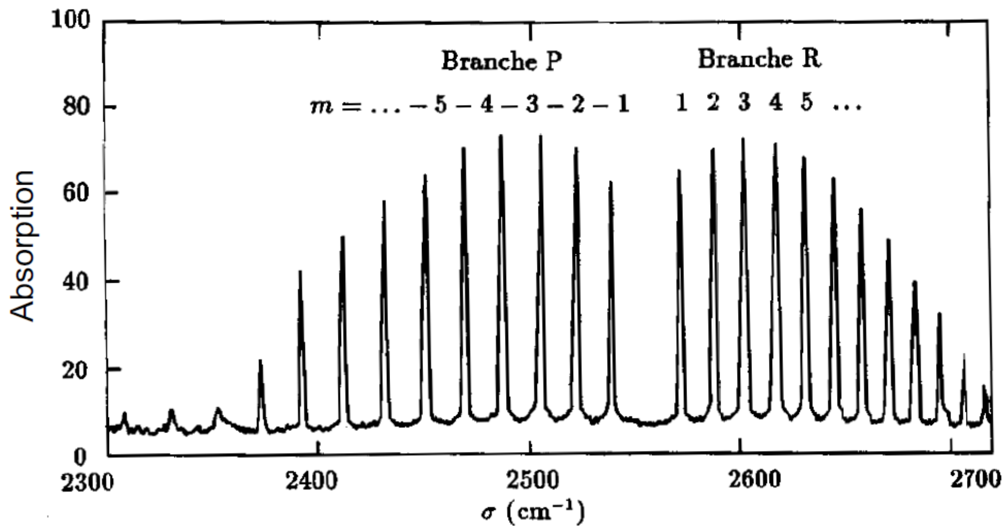
Donner l'équation différentielle satisfaite par c_{n',ℓ',m'_ℓ}.

16. On suppose que le champ électrique est suffisamment faible pour que l'on puisse supposer que la probabilité de quitter l'état initial reste faible. On suppose donc que $c_{n,\ell,m_\ell} \simeq 1$ et que $c_{n',\ell',m'_\ell} \ll 1$ pour $(n', \ell', m'_\ell) \neq (n, \ell, m_\ell)$. Simplifier l'équation précédente et en déduire que dans cette approximation, c_{n',ℓ',m'_ℓ} est proportionnel à l'élément de matrice

$$D_{n\ell m_\ell, n'\ell' m'_\ell} = \langle n', \ell', m'_\ell | \widehat{d}_z | n, \ell, m_\ell\rangle.$$

17. Montrer que $D_{n\ell m_\ell, n'\ell' m'_\ell} = q_e A_{nn'} B_{\ell m_\ell, \ell' m'_\ell}$, avec

$$\begin{aligned} A_{nn'} &= \int r dr u_n(r) u_{n'}(r). \\ B_{\ell m_\ell, \ell' m'_\ell} &= \int \sin\theta d\theta d\varphi Y_\ell^{m_\ell}(\theta,\varphi)^* \cos\theta Y_{\ell'}^{m'_\ell}(\theta,\varphi) \end{aligned}$$



18. En introduisant les opérateurs créations et annihilations $\widehat{a}^\dagger$ et $\widehat{a}$ du mouvement radial, montrer que $A_{nn'}$ n'est non nul que pour $n' = n$ ou $n' = n \pm 1$.

    Indication : on remarquera que l'oscillateur harmonique est centré sur $r = r_e$.

19. Rappeler la dépendance en φ des harmoniques sphériques. En déduire que $B_{\ell m_\ell, \ell' m'_\ell}$ n'est non-nul que pour $m_\ell = m'_\ell$.

20. Rappeler la parité des harmoniques sphériques. En déduire que le champ électrique ne peut coupler des états de moment cinétiques de parités opposées (plus généralement, on peut montrer que $B_{\ell m_\ell, \ell' m'_\ell}$ n'est non nul que pour $\ell' = \ell \pm 1$.).

21. Comparer les $W_{n\ell}$ à l'énergie thermique $k_B T$ à température ambiante. En déduire les états effectivement peuplés à l'équilibre thermodynamique.

22. En déduire que le champ électromagnétique ne sera absorbé que pour les pulsations

$$\begin{aligned}
\omega_L &= (\ell+1)\frac{\hbar}{\mu r_e^2} \qquad (\ell \geq 0) \\
\omega_L &= \omega + (\ell+1)\frac{\hbar}{\mu r_e^2} \qquad (\ell \geq 0) \\
\omega_L &= \omega - \ell\frac{\hbar}{\mu r_e^2} \qquad (\ell \geq 1)
\end{aligned}$$

    Dans quels domaines du spectre électromagnétique ces transitions se situent-elles ?

23. On représente sur la figure le spectre d'absorption d'une molécule de HBr. Commenter ces résultats à la lumière de l'étude précédente. En déduire en particulier les valeurs de ω et r_e.