

Physique Quantique : Corrigé de la petite classe n°4

1 Oscillateur harmonique quantique

Un oscillateur harmonique est caractérisé par une force de rappel proportionnelle à la distance ; l'exemple le plus simple d'oscillateur harmonique est donné par un ressort. Dans le cas de l'oscillateur à une dimension (abscisse x), la force vaut $F = -kx$, où k est la constante de rappel. Cette force dérive d'une énergie potentielle $U(x) = kx^2/2$. En mécanique classique, le mouvement d'un oscillateur harmonique de masse m est régi par l'équation différentielle $m\ddot{x} = -kx$ dont la solution générale est $x = a \cos(\omega t + \phi)$ (mouvement sinusoïdal), a et ϕ étant les constantes d'intégration et ω la pulsation donnée par $\omega = \sqrt{k/m}$. L'énergie potentielle peut donc également s'écrire $U(x) = m\omega^2 x^2/2$. Par principe de correspondance, le hamiltonien de la mécanique quantique prend alors la forme :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2}$$

1. Aucun sens n'étant privilégié sur l'axe Ox , il est clair que les valeurs moyennes de x et de p sont nulles pour un état stationnaire. Si Δx et Δp sont les écarts-types respectifs de x et de p , on a donc $\langle x^2 \rangle = \Delta x^2$ et $\langle p^2 \rangle = \Delta p^2$. Par conséquent :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2m} \Delta p^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 \Delta x^2$$

$\langle E \rangle$ ne peut donc s'annuler car il faudrait alors annuler les deux termes simultanément, ce qui est impossible car $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$. **Le repos absolu** ($x = 0$ et $p = 0$) **est impossible en mécanique quantique**. On peut en revanche écrire :

$$\langle E \rangle \geq \frac{\hbar^2}{8m\Delta x^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 \Delta x^2$$

Cette fonction de Δx est minimale pour $\Delta x^2 = \hbar/(2m\omega)$. $\langle E \rangle$ est supérieur au minimum du membre de droite obtenu pour cette valeur de Δx , ce minimum valant $\hbar\omega/2$. L'état d'énergie minimale correspond au « **mouvement quantique de point zéro** » : c'est celui des atomes d'un cristal au zéro absolu¹. Le calcul précédent donne l'échelle caractéristique de l'amplitude de cette oscillation. Nous poserons donc $\sigma = \sqrt{\hbar/(m\omega)}$ et travaillerons désormais avec les opérateurs sans dimension $\hat{X} = \hat{x}/\sigma$ et $\hat{P} = \frac{1}{i} \frac{d}{dX}$ dont la relation de commutation est $[\hat{X}, \hat{P}] = i$.

Le hamiltonien se réécrit alors sous la forme suivante, symétrique en \hat{X} et \hat{P} :

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{X}^2 + \hat{P}^2)$$

1. Dans le cas particulier de l'hélium, l'amplitude de ces oscillations de point zéro est suffisamment importante pour empêcher la formation du réseau cristallin : sauf sous des pressions de quelques dizaines d'atmosphères, l'hélium reste liquide aux températures les plus basses atteintes actuellement.

2. On introduit les opérateurs non hermitiens :

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} + i\hat{P}) \quad \text{et} \quad \hat{\mathcal{A}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} - i\hat{P})$$

dont on trouve aisément le commutateur :

$$[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{A}}^\dagger] = \frac{1}{2} \left(-i \underbrace{[\hat{X}, \hat{P}]}_i + i \underbrace{[\hat{P}, \hat{X}]}_{-i} \right) = 1$$

On introduit ensuite l'opérateur $\hat{N} = \hat{\mathcal{A}}^\dagger \hat{\mathcal{A}}$ qu'on exprime au moyen de \hat{X} et \hat{P} (prendre garde à l'ordre des opérateurs dans les développements) :

$$\hat{N} = \hat{\mathcal{A}}^\dagger \hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{2} (\hat{X} - i\hat{P}) (\hat{X} + i\hat{P}) = \frac{1}{2} \left(\hat{X}^2 + \underbrace{i\hat{X}\hat{P} - i\hat{P}\hat{X}}_{i[\hat{X}, \hat{P}] = -1} + \hat{P}^2 \right)$$

soit $\hat{N} = \frac{1}{2} (\hat{X}^2 + \hat{P}^2 - 1)$. Le hamiltonien \hat{H} s'exprime alors simplement au moyen de \hat{N} :

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right)$$

Chercher les valeurs propres de \hat{H} revient donc à chercher celles de \hat{N} . Soit $|\psi_\nu\rangle$ un état propre de \hat{N} avec la valeur propre ν . On peut écrire donc :

$$\nu = \langle \psi_\nu | \hat{N} | \psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu | \hat{\mathcal{A}}^\dagger \hat{\mathcal{A}} | \psi_\nu \rangle = \langle \hat{\mathcal{A}} \psi_\nu | \hat{\mathcal{A}} \psi_\nu \rangle = \|\hat{\mathcal{A}} \psi_\nu\|^2 \geq 0$$

La valeur propre ν est donc toujours positive.

3. On considère maintenant l'état $\hat{\mathcal{A}} \psi_\nu$ auquel on applique l'opérateur \hat{N} :

$$\hat{N}(\hat{\mathcal{A}} |\psi_\nu\rangle) = \underbrace{\hat{\mathcal{A}}^\dagger \hat{\mathcal{A}}}_{\hat{\mathcal{A}} \hat{\mathcal{A}}^\dagger - 1} \hat{\mathcal{A}} |\psi_\nu\rangle = \hat{\mathcal{A}} \hat{\mathcal{A}}^\dagger \hat{\mathcal{A}} |\psi_\nu\rangle - \hat{\mathcal{A}} |\psi_\nu\rangle = \hat{\mathcal{A}} \hat{N} |\psi_\nu\rangle - \hat{\mathcal{A}} |\psi_\nu\rangle = (\nu - 1) \hat{\mathcal{A}} |\psi_\nu\rangle$$

Autrement dit, $\hat{\mathcal{A}} |\psi_\nu\rangle$ est également vecteur propre de \hat{N} mais avec la valeur propre $\nu - 1$. $\hat{\mathcal{A}}$ est donc un **opérateur de saut** semblable aux opérateurs \hat{J}^+ et \hat{J}^- du cours sur le moment cinétique. On peut prouver de la même manière que :

$$\hat{N}(\hat{\mathcal{A}}^\dagger |\psi_\nu\rangle) = (\nu + 1) \hat{\mathcal{A}}^\dagger |\psi_\nu\rangle$$

$\hat{\mathcal{A}}^\dagger$ est appelé **opérateur de création** et $\hat{\mathcal{A}}$ **opérateur d'annihilation**. Par applications successives de $\hat{\mathcal{A}}$ à $|\psi_\nu\rangle$, on obtient les états de valeurs propres $(\nu - 1)$, $(\nu - 2)$, etc. Si on part de ν réel non entier, alors on peut finir par aboutir à des valeurs négatives en diminuant de 1 en 1, ce qui est en contradiction avec la positivité de toutes les valeurs propres. Le seul moyen d'arrêter ce processus est **de tomber à un certain stade sur une valeur propre nulle**, ce qui annule le vecteur propre suivant et stoppe la descente. Autrement dit, il existe une fonction d'onde $\psi_0(X)$ telle que $\hat{\mathcal{A}} \psi_0 = 0$. Comme les sauts de valeur propre sont de 1, cela signifie obligatoirement que ν est un **entier positif**.

4. Comme $\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega(\hat{N} + 1/2)$, les valeurs propres de l'énergie de l'oscillateur harmonique sont de la forme :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n \geq 0$$

et, en particulier, l'énergie E_0 de l'état fondamental vaut $\hbar\omega/2$. On retrouve un résultat conforme à la première question résolue en utilisant les inégalités de Heisenberg. L'énergie minimale n'est pas nulle car le repos n'existe pas en mécanique quantique. La fonction $\psi_0(X)$ s'obtient en écrivant l'équation différentielle $\hat{\mathcal{A}}\psi_0 = 0$, donc $(\hat{X} + i\hat{P})\psi_0 = 0$, soit encore :

$$\left(X + \frac{d}{dX} \right) \psi_0 = 0 \quad \text{dont la solution est} \quad \psi_0(X) = Ce^{-X^2/2}$$

la constante étant fixée par la normalisation : $C = \pi^{-1/4}$. L'amplitude $\psi_0(X)$ de l'état fondamental est donc une gaussienne ainsi que la densité de probabilité de présence. L'équation différentielle n'ayant qu'une seule solution normalisée (à un facteur de phase près), la valeur propre $n = 0$ est simple et le niveau d'énergie correspondant n'est pas dégénéré.

Pour montrer qu'il en est de même pour les autres niveaux, il suffit de raisonner par récurrence en utilisant les opérateurs de création et d'annihilation à partir d'un état $|\psi_n\rangle$ de valeur propre n . Alors $\hat{\mathcal{A}}^n |\psi_n\rangle$ est un vecteur propre de valeur propre 0. Par conséquent, $\hat{\mathcal{A}}^n |\psi_n\rangle = \alpha |\psi_0\rangle$. Il suffit d'inverser la relation pour obtenir que l'état $|\psi_n\rangle$ est colinéaire à $\hat{\mathcal{A}}^{\dagger n} |\psi_0\rangle$. Il est donc unique et la valeur propre n est simple. Les niveaux d'énergie ne sont pas dégénérés et ils sont régulièrement espacés de $\Delta E = \hbar\omega$. On dit que chaque saut de $\pm\hbar\omega$ correspond à la **création ou l'annihilation d'un quantum de vibration**.

5. Dans tous les états propres de \hat{H} , la valeur moyenne de X est nulle ; il est en effet facile de voir que les fonctions $\psi_n(X)$ sont soit paires (pour n pair), soit impaires (pour n impair). Il en sort que :

$$\Delta X^2 = \langle X^2 \rangle = \langle \psi_n | \hat{X}^2 | \psi_n \rangle$$

On développe \hat{X}^2 en fonction de $\hat{\mathcal{A}}$ et $\hat{\mathcal{A}}^\dagger$ en utilisant $\hat{X} = (\hat{\mathcal{A}} + \hat{\mathcal{A}}^\dagger) / \sqrt{2}$:

$$\hat{X}^2 = \frac{1}{2} \left(\hat{\mathcal{A}}^2 + \underbrace{\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{A}}^\dagger}_{\hat{N}+1} + \underbrace{\hat{\mathcal{A}}^\dagger\hat{\mathcal{A}}}_{\hat{N}} + \hat{\mathcal{A}}^{\dagger 2} \right)$$

Dans le calcul de la valeur moyenne, le terme en $\hat{\mathcal{A}}^2$ appliqué à $|\psi_n\rangle$ va donner un vecteur proportionnel à $|\psi_{n-2}\rangle$ dont le produit hermitien avec $\langle\psi_n|$ est nul. Il en est de même pour le terme en $\hat{\mathcal{A}}^{\dagger 2}$. Il reste donc :

$$\Delta X^2 = \langle X^2 \rangle = \langle \psi_n | \frac{2\hat{N} + 1}{2} | \psi_n \rangle = n + \frac{1}{2}$$

On obtient de même $\Delta P^2 = \langle P^2 \rangle = n + 1/2$. En revenant aux grandeurs physiques dimensionnées $x = n\sigma$ et $p = \hbar P/\sigma$, il vient :

$$\Delta x = \sigma \sqrt{n + \frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad \Delta p = \frac{\hbar}{\sigma} \sqrt{n + \frac{1}{2}}$$

Par conséquent, $\Delta x \Delta p = \hbar(n + 1/2)$. Évidemment, l'inégalité de Heisenberg est vérifiée. Le cas d'égalité correspond à l'état fondamental ; on s'en éloigne d'autant plus que le nombre quantique n est grand.

2 Forme de la molécule d'ammoniac isolée

2.1 États stationnaires de la molécule d'ammoniac NH_3

1. Dans cet exercice, on va utiliser une représentation discrète de dimension 2 à partir de la base constituée de $\Psi_+(x)$ et de $\Psi_-(x)$. Le Hamiltonien est alors représenté par une matrice dont les éléments sont :

$$\begin{cases} H_{++} = \langle \Psi_+ | \hat{H} | \Psi_+ \rangle = \int \Psi_+^*(x) \hat{H} \Psi_+(x) dx \\ H_{--} = \langle \Psi_- | \hat{H} | \Psi_- \rangle = \int \Psi_-^*(x) \hat{H} \Psi_-(x) dx \\ H_{+-} = \langle \Psi_+ | \hat{H} | \Psi_- \rangle = \int \Psi_+^*(x) \hat{H} \Psi_-(x) dx \\ H_{-+} = \langle \Psi_- | \hat{H} | \Psi_+ \rangle = \int \Psi_-^*(x) \hat{H} \Psi_+(x) dx \end{cases}$$

Dans les intégrales précédentes, on peut effectuer le changement de variable $x \rightarrow -x$. On sait que $\Psi_-(x) = \Psi_+(-x)$. Par ailleurs, le Hamiltonien est invariant dans ce changement de variable car le terme d'énergie cinétique est proportionnel à \hat{p}^2 et le potentiel $W(x)$ est pair : $W(-x) = W(x)$. On en déduit immédiatement l'égalité des termes diagonaux, $H_{++} = H_{--}$, qu'on peut poser égaux à E_0 , et celles des termes non diagonaux, $H_{+-} = H_{-+}$, qu'on peut poser égaux à $-a$. De plus, l'opérateur \hat{H} étant hermitien, les termes E_0 et a sont réels. Si le pic de potentiel entre les deux minima avait une hauteur infinie, la transition entre les états $|\Psi_+\rangle$ et $|\Psi_-\rangle$ serait impossible. Ces deux états seraient alors états propres du Hamiltonien, la matrice serait diagonale dans cette base et a serait donc nul. Lorsque cette barrière de potentiel n'est pas infinie, la molécule placée initialement dans l'un des deux états ($|\Psi_+\rangle$ par exemple) peut effectuer une transition vers l'état symétrique ($|\Psi_-\rangle$). Dès lors, ni l'un ni l'autre ne sont états propres de \hat{H} . C'est effectivement le cas quand a est non nul ; cette constante caractérise donc le couplage entre les deux états $|\Psi_+\rangle$ et $|\Psi_-\rangle$. On admettra que a est positif.

2. L'équation aux valeurs propres de la matrice \hat{H}_P s'écrit $(E_0 - E)^2 - a^2 = 0$, ce qui donne les deux valeurs :

- $E_F = E_0 - a$ dont le vecteur propre (normalisé) est $\Psi_F(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_+(x) + \Psi_-(x))$.
- $E_E = E_0 + a$ dont le vecteur propre (normalisé) est $\Psi_E(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_+(x) - \Psi_-(x))$.

Dans l'état fondamental $|\Psi_F\rangle$ comme dans l'état excité $|\Psi_E\rangle$, on ne peut localiser le plan des atomes d'hydrogène d'un côté ou de l'autre de l'atome d'azote. La « forme » de la molécule dessinée sur la figure 1 de l'énoncé (figure 10.10 du livre) n'a de sens que dans les états $|\Psi_+\rangle$ et $|\Psi_-\rangle$; en revanche, les états stationnaires c'est-à-dire les états propres du Hamiltonien $|\Psi_F\rangle$ et $|\Psi_E\rangle$, superpositions linéaires des précédents, ne correspondent à aucune forme. On dit qu'on a « résonance » entre les formules stéréochimiques décrivant $|\Psi_+\rangle$ et $|\Psi_-\rangle$.

3. La différence entre les deux niveaux $|\Psi_F\rangle$ et $|\Psi_E\rangle$ vaut $2a$. La désexcitation du niveau supérieur conduit donc à l'émission d'un photon de fréquence $\nu = 2a/h$, d'où $a = h\nu/2 = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \times 2,387/2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} = 7,908 \cdot 10^{-24} \text{ J} = 4,94 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$. À température ordinaire ($T \approx 300 \text{ K}$), la quantité $k_B T$ (où k_B est la constante de Boltzmann) vaut $1/40 \text{ eV}$. La différence des deux niveaux $|\Psi_F\rangle$ et $|\Psi_E\rangle$ est près de 250 fois plus petite que $k_B T$: en conséquence, $\exp(-2a/k_B T) \approx 1$ et les molécules sont quasiment en égales proportions dans les deux états.

2.2 Comportement des molécules dans un champ électrostatique

Les atomes d'hydrogène partageant leurs électrons avec l'atome d'azote, leur plan acquiert une polarité positive, la polarité négative se situant sur l'atome d'azote. Dans les états $|\Psi_+\rangle$ et $|\Psi_-\rangle$, la « forme » de la molécule est bien définie et il en est de même de la polarité. Dans cette base, l'opérateur \hat{D}_x de moment dipolaire électrique en projection sur Ox est donc diagonal et prend la forme matricielle suivante :

$$\hat{D}_x = \begin{pmatrix} D & 0 \\ 0 & -D \end{pmatrix}$$

L'énergie potentielle du dipôle vaut $U = -\vec{D} \cdot \vec{\mathcal{E}} = -D_x \mathcal{E}_x$, ce qui se traduit dans la base précédente par la matrice :

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} -D\mathcal{E}_x & 0 \\ 0 & D\mathcal{E}_x \end{pmatrix}$$

et le Hamiltonien total est la somme de celui de la molécule isolée (\hat{H}_P) et de \hat{U} :

$$\hat{H} = \hat{H}_P + \hat{U} = \begin{pmatrix} E_0 - D\mathcal{E}_x & -a \\ -a & E_0 + D\mathcal{E}_x \end{pmatrix}$$

dont l'équation aux valeurs propres s'écrit $(E_0 - E)^2 - D^2 \mathcal{E}_x^2 - a^2 = 0$, d'où :

$$E = E_0 \pm \sqrt{a^2 + D^2 \mathcal{E}_x^2}$$

Si l'on représente graphiquement l'énergie de chaque niveau en fonction du champ électrique \mathcal{E}_x , on obtient deux branches d'hyperbole, partant pour $\mathcal{E}_x = 0$ (avec une tangente horizontale) des deux niveaux $E_0 - a$ (fondamental) et $E_0 + a$ (excité) respectivement et ayant pour asymptotes les droites $E = E_0 - D\mathcal{E}_x$ pour la première et $E = E_0 + D\mathcal{E}_x$ pour la seconde. Quand le champ croît, les deux niveaux s'écartent : le niveau inférieur diminue et le niveau supérieur augmente.

2.3 Évolution de la molécule d'ammoniac libre

Dans ce problème, jusqu'à maintenant, nous avons travaillé dans le repère du centre de masse de la molécule (figure 1 de l'énoncé). Si nous considérons un jet moléculaire, nous devons ajouter à l'énergie interne et potentielle calculée plus haut l'énergie cinétique de chaque molécule. Évidemment, l'énergie totale est conservée ; la partie que nous avons calculée à la question précédente est le complément de l'énergie cinétique pour former l'énergie totale conservée : elle joue donc le rôle de l'énergie « potentielle » des problèmes classiques. Or, pour les molécules de l'état fondamental, ce « potentiel » présente un maximum pour les régions de champ nul (axe du jet) ; la moindre perturbation suffira donc à éjecter les molécules de ce type loin de l'axe. Au contraire, pour les molécules de l'état excité, le même « potentiel » présente un minimum pour les régions de champ nul ; ces molécules seront donc maintenues au voisinage de l'axe du jet, leur écart à l'axe oscillant légèrement. Alors qu'à l'entrée de l'appareil, un peu plus de 50% des molécules sont dans l'état fondamental, à la sortie, cette population a été en grande partie éjectée et la majorité du jet près de l'axe est constituée de molécules excitées. On dit alors qu'on a « inversé » les populations.