Examen

Durée : 2h ; tous documents et calculatrices interdits

I) Perturbations et Oscillateur Harmonique

La partie E) de cet exercice est dans une large mesure indépendante des autres.

Préambule : rappels des formules de la théorie des perturbations. On se limite à la formulation relative aux niveaux non dégénérés.

Soit $H = H_0 + W, \begin{cases} H_0 |\varphi_n\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n\rangle \\ H|n\rangle = E_n|n\rangle \end{cases}$, avec $\begin{cases} E_n = E_n^{(0)} + \overbrace{\langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle}^{\text{correction au premier ordre}} + \overbrace{\sum_{p \neq n} \dfrac{\left|\langle \varphi_p | W | \varphi_n \rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}}^{\text{correction au deuxième ordre}} + \cdots \\ |n\rangle = |\varphi_n\rangle + \underbrace{\sum_{p \neq n} \dfrac{\langle \varphi_p | W | \varphi_n \rangle |\varphi_p\rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}}_{\text{correction au premier ordre}} + \cdots \end{cases}$

Où l'on a supposé que TOUS les niveaux de H_0 sont non dégénérés.

A) Nous nous intéressons à **l'oscillateur harmonique** unidimensionnel, de hamiltonien

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2, H_0 |\varphi_n\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n\rangle \begin{cases} E_n^{(0)} = \hbar\omega\left(n + \dfrac{1}{2}\right) \\ a|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle ; a^\dagger |\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1}|\varphi_{n+1}\rangle \end{cases}$$

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} p$$

a. Montrer que $x = x_0\left(a + a^\dagger\right); p = -ip_0\left(a - a^\dagger\right)$

b. Donner l'expression des constantes x_0, p_0 et vérifier explicitement leurs dimensions.

B) **Eléments de matrice**

a. Calculer l'élément de matrice $\langle \varphi_n | x | \varphi_m \rangle$ pour des entiers *n* et *m* arbitraires. On exprimera le résultat en fonction du symbole de Kronecker δ_{mn}.

b. Même question avec $\langle \varphi_n | x^2 | \varphi_m \rangle$.

C) **Perturbation linéaire**

On applique une perturbation de la forme $W = \varepsilon_1 x$. On écrit les valeurs propres et les états propres de $H = H_0 + W$ sous la forme $H|n\rangle = E_n |n\rangle$ comme indiqué ci-dessus.

a. Quelle est la dimension de ε_1 ? Montrer que l'on peut écrire $H = H_0 + \lambda X$ (*i.e.* $W = \lambda X$ où X est l'opérateur position sans dimension que l'on a introduit en cours) et donner l'expression de λ.
b. A quelle condition peut-on utiliser la théorie des perturbations pour calculer les premiers niveaux d'énergie de $H = H_0 + \lambda X$?

ATTENTION : pour la suite cette partie on utilisera les formules de la théorie des perturbations données en début d'énoncé. Dans ces formules on fera bien attention à prendre $W = \varepsilon_1 x$.

c. Calculer l'expression au premier ordre de $|n\rangle$.
d. Calculer l'expression de E_n au premier ordre.
e. Calculer l'expression de E_n au deuxième ordre.

D) **Perturbation quadratique**

On applique une perturbation de la forme $W = \varepsilon_2 x^2$. On écrit les valeurs propres et le états propres de $H = H_0 + W$ sous la forme $H|n'\rangle = E_n^{'} |n'\rangle$.

ATTENTION : pour la suite cette partie on utilisera les formules de la théorie des perturbations données en début d'énoncé. Dans ces formules on fera bien attention à prendre $W = \varepsilon_2 x^2$

a. Calculer l'expression au premier ordre de $|n'\rangle$.
b. Calculer l'expression de E_n' au premier ordre.
c. Calculer l'expression de E_n' au deuxième ordre.

E) **Résultats exacts**

Nous souhaitons ici tirer profit de la forme simple de H_0. Les perturbations considérées permettent en fait de diagonaliser simplement le hamiltonien $H = H_0 + W$. Il est ainsi possible de tester les résultats des calculs de perturbation.

a. Pour $W = \varepsilon_1 x$, montrer que H s'écrit sous la forme
$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \left(x + \xi \hat{I}\right)^2 - C$$ et donner les expressions des deux constantes positives ξ, C ($\hat{I}$ est l'opérateur identité).
b. En déduire l'expression du niveau d'énergie E_n et comparer au résultat de la question C)e.
c. On note $\psi_n(x) = \langle x | n \rangle$ la fonction d'onde correspondant à l'état $|n\rangle$ et $\varphi_n(x) = \langle x | \varphi_n \rangle$ la fonction d'onde correspondant à l'état $|\varphi_n\rangle$.

En remarquant que $\psi_n(x) = \varphi_n(x+\xi)$, effectuer un développement limité au premier ordre en ε_1 de $\psi_n(x)$.

d. En déduire, à partir de l'expressions de p en représentation x, que l'on retrouve bien le résultat de la question C)c.

e. Pour $W = \varepsilon_2 x^2$, montrer que H s'écrit sous la forme d'un oscillateur harmonique de pulsation Ω que l'on déterminera. En déduire l'expression de E_n'.

f. Effectuer un développement limité de E_n' au deuxième ordre en ε_2 et retrouver l'expression de la question D)c.

II) Moment cinétique orbital et orbitales atomiques

Attention : dans tout cet exercice nous poserons $\hbar = 1$

On rappelle la définition des valeurs propres des operateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ dans la base $|l,m\rangle$:

$$\begin{aligned}\hat{L}^2\,|l,m\rangle &= l(l+1)\,|l,m\rangle \\ \hat{L}_z\,|l,m\rangle &= m\,|l,m\rangle\end{aligned}$$

Nous allons considérer la valeur $l=1$, les vecteurs de la base étant $|1,1\rangle\,,|1,0\rangle\,,|1,-1\rangle$ que l'on écrira, plus simplement, $|1\rangle\,,|0\rangle\,,|-1\rangle$. Les matrices reprsentants les composantes de l'opérateurs $\hat{\vec{L}}$ dans cette base sont

$$L_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad L_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \qquad L_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

On rappelle enfin que $\hat{L}_\pm\,|l,m\rangle = \sqrt{l(l+1)-m(m\pm 1)}\;\;|l,m\pm 1\rangle$, où les opérateurs $\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$.

Partie A.

1. Rappeler les relations de commutation que doit satisfaire les composantes de l'oprateur moment cinétique $\hat{\vec{L}}$. Calculer, à partir des matrices données ci-dessus, le commutateur $[L_x, L_y]$ et vérifier si vous trouvez bien le résultat attendu.

2. Ecrire la relation donnant $|0\rangle$ en fonction de l'opérateur $\hat{L}_-$ et de $|1\rangle$. De même, écrire la relation entre $|-1\rangle$ et $|0\rangle$.

   Les harmoniques sphériques sont les fonctions obtenues en projetant sur la base de coordonnées sphériques, $Y_l^m(\theta,\phi) = \langle\theta,\phi|l,m\rangle$. On rappelle que la fonction $Y_1^1(\theta,\phi) = -C\sin\theta\exp(i\phi)$, où C est une constante de normalisation. En représentation θ,ϕ, l'opérateur $\hat{L}_-$ s'écrit

$$L_- = \mathrm{e}^{-i\phi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{i\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

3. En utilisant les relations de la question précédente, exprimer les fonctions $Y_1^0(\theta,\phi)$ et $Y_1^{-1}(\theta,\phi)$ en termes de Y_1^1. Calculer celles-ci explicitement.

4. On donne $C = \sqrt{3/8\pi}$. Montrer que les fonctions Y_1^0 et Y_1^{-1} sont correctement normalisées.

Partie B.

Dans cette partie nous allons travailler dans une nouvelle base définie par

$$|l_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle) \qquad |l_y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle) \qquad |l_z\rangle = |0\rangle$$

1. Le nouveau ket $|l_x\rangle$ est-il vecteur propre de $\hat{L}^2$? De $\hat{L}_z$? Memes questions pour $|l_y\rangle$ et $|l_z\rangle$.
2. Calculer les matrices représentant les opérateurs $\hat{L}_x$ et $\hat{L}_y$ dans la nouvelle base $\{|l_x\rangle, |l_y\rangle, |l_z\rangle\}$. Indice: pour minimiser les calculs d'éléments de matrice, on peut utiliser les propriétés de hermiticité et de trace nulle de ces matrices.
3. Calculer le commutateur $[L_x, L_y]$ et en déduire l'expression de la représentation de $\hat{L}_z$ dans la base $\{|l_x\rangle, |l_y\rangle, |l_z\rangle\}$.

   Les questions suivantes sont facultatives. Y répondre donnera des points de bonus.

   On définit les orbitales atomiques par $\pi_\alpha(\theta, \phi) = \langle\theta, \phi|l_\alpha\rangle$ (où $\alpha = x, y$ ou z).

4. Ecrire $\pi_z(\theta, \phi)$ en termes d'une des harmoniques sphériques Y_l^m en utilisant les résultats de la partie A. Quel est l'axe de symétrie de révolution de cette orbitale ?
5. Obtenir, en utilisant les résultats de la partie A, les expressions de $\pi_x(\theta, \phi)$ et $\pi_y(\theta, \phi)$, et montrer qu'elles sont proportionnelles, respectivement, à $\sin\theta\cos\phi$, et $\sin\theta\sin\phi$. Quel sont les axes de symétrie de révolution de ces orbitales ?
6. On considère $\pi_x(\theta, \phi)$ dans le plan xOy ($\theta = \frac{\pi}{2}$). Tracer $\pi_x(\frac{\pi}{2}, \phi)$ en fonction de ϕ. Facultatif: Faire un tracé polaire montrant les variations de l'amplitude de la fonction lorsque ϕ varie entre 0 et 2π.
7. On considère $\pi_y(\theta, \phi)$ dans le plan xOy ($\theta = \frac{\pi}{2}$). Tracer $\pi_y(\frac{\pi}{2}, \phi)$ en fonction de ϕ. Facultatif: Faire un tracé polaire montrant les variations de l'amplitude de la fonction lorsque ϕ varie entre 0 et 2π.