Séance Supplémentaire

mardi 13 décembre 2022 19:03

1. Questions de cours notées sur 9 points

a) **[3 pts]** Soit $\Psi(\mathbf{r},t) = \Psi_0\, e^{\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{p}.\mathbf{r}-\frac{\mathbf{p}^2}{2m}t\right)}$ la fonction d'onde décrivant une particule libre de masse m et de quantité de mouvement $\mathbf{p}$, Ψ_0 étant une constante. Montrer qu'elle vérifie l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

b) **[1.5 pts]** Soit $\varphi(x)$ la fonction d'onde décrivant une particule se déplaçant sur l'axe des x. Quel sens physique donne-t-on à l'intégrale $\int_{\mathbb{R}} x|\varphi(x)|^2 \mathrm{d}x$? Justifiez votre réponse.

c) **[1.5 pts]** Montrer que les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles. Pourquoi la propriété d'hermiticité d'un opérateur est fondamentale en mécanique quantique ?

d) **[2 pts]** Soit $|\Psi(t)\rangle$ l'état, à l'instant t, d'un système quantique dont on suppose que l'hamiltonien $\hat{H}$ ne dépend pas du temps. Soit $\hat{A}$ un opérateur quelconque indépendant du temps. Démontrer le théorème d'Ehrenfest :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\Psi(t)|[\hat{A},\hat{H}]|\Psi(t)\rangle.$$

e) **[1 pt]** D'après l'équation de Schrödinger, la valeur moyenne de l'énergie cinétique de l'électron $1s$ dans un atome hydrogénoïde de numéro atomique Z s'écrit $\frac{1}{2}(Z\alpha)^2 m_e c^2$ où m_e est la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière dans le vide et $\alpha \approx 1/137$ la constante de structure fine. Que peut-on conclure quand à la validité de l'équation de Schrödinger pour les molécules contenant des éléments lourds (Z élevé) ? Détaillez votre réponse.

a) $\psi(\vec{r},t) = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\cdot\left(\vec{p}\cdot\vec{r} - \frac{p^2}{2m}t\right)}$

$$i\hbar \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\Delta + V\right)\psi(\vec{r},t)$$

particule libre : $V = 0$:

$$i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\Delta\psi(\vec{r},t)$$

$$i\hbar\cdot\frac{\partial}{\partial t}\psi = \cancel{i\hbar}\cdot\psi_0\cdot\frac{1}{\cancel{\hbar}}\left(-\frac{p^2}{2m}\right)\cdot\exp\left(\vec{p}\cdot\vec{r} - \frac{p^2}{2m}t\right)$$

$$\| \; i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{p^2}{2m}\psi(\vec{r},t) \; \| \quad (i)$$

$$\Delta\psi = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi$$

$$\psi(\vec{r},t) = \psi_0 \cdot \exp\frac{i}{\hbar}\left(p_x\cdot x + p_y\cdot y + p_z z - \frac{p^2}{2m}t\right)$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = p_x\frac{i}{\hbar}\psi(\vec{r},t)$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \left(p_x\frac{i}{\hbar}\right)\left(p_x\frac{i}{\hbar}\right)\psi(\vec{r},t)$$

$$= -\frac{p_x^2}{\hbar^2}\psi(\vec{r},t)$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = -\frac{p_y^2}{\hbar^2}\psi(\vec{r},t)$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{p_z}{\hbar^2}\psi(\vec{r},t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\Delta\psi = +\frac{\cancel{\hbar^2}}{2m}\cdot\frac{1}{\cancel{\hbar^2}}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)\psi(\vec{r},t)$$

$$= \frac{p^2}{2m}\psi(\vec{r},t) \quad (ii)$$

(i) et (ii) " $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\Delta\psi$ "

φ vérifient bien l'E.S.

b) $\varphi(x)$ $\displaystyle\int_{\mathbb{R}} |\varphi(x)|^2 . x \, dx .$

$$\langle x \rangle = \int_{\mathbb{R}} \varphi(x) . x . \varphi^*(x) \, dx$$

$$\langle x \rangle = \int_{\mathbb{R}} |\varphi|^2 . x \, dx$$

la valeur moyenne de la position.

Soit $|x\rangle$ un vecteur propre de A (A : Hermétique)

$$A|\varphi\rangle = \underset{\text{val. propre.}}{\lambda} |\varphi\rangle$$

$$\langle\varphi| H |\varphi\rangle = \langle\varphi| \lambda |\varphi\rangle$$
$$= \lambda \underbrace{\langle\varphi|\varphi\rangle}_{1} = \lambda$$

$$\langle\varphi| H |\varphi\rangle = \langle\varphi| H^{\dagger} |\varphi\rangle \qquad (H = H^{\dagger})$$

$$= \left(\langle\varphi| H |\varphi\rangle \right)^*$$

$$= \left(\langle\varphi| \lambda |\varphi\rangle \right)^*$$

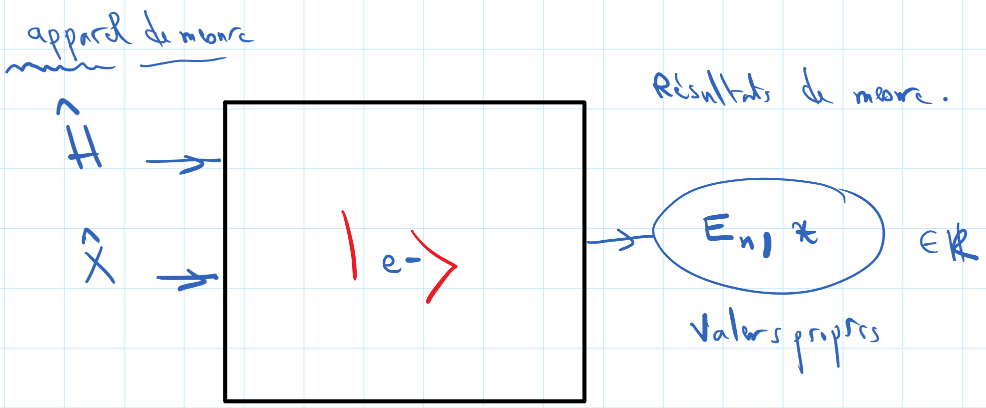
$$= \left(\lambda \langle\varphi|\varphi\rangle \right)^*$$

$$= \lambda^*$$

$$\lambda = \lambda^* \Rightarrow \| \lambda \in \mathbb{R} . \|$$

- observable sont représenté par des opérateurs hermitique

- grandeurs physique sont représentées par des observables.
- les valeurs propres d'un observable, représente les résultats de mesure : $\Rightarrow$ donc ils doivent ê réel.



Théorème d'Ehrenfest :

$$\frac{d}{dt}\langle \hat A\rangle_{|\psi\rangle} = \frac{1}{i\hbar}\langle [A,\hat H]\rangle_{|\psi\rangle}$$

$$\langle\hat A\rangle_{|\psi\rangle} = \langle\psi|A|\psi\rangle$$

$$\frac{d\langle \hat A\rangle}{dt} = \frac{d\langle\psi|}{dt}\cdot A|\psi\rangle + \langle\psi|\frac{dA}{dt}|\psi\rangle + \langle\psi|A\cdot\frac{d|\psi\rangle}{dt}$$

$(H = H^\dagger)$

$$\left(i\hbar\cdot\frac{d|\psi\rangle}{dt}\right)^\dagger = \left(H|\psi\rangle\right)^\dagger$$

$$-i\hbar\cdot\frac{d\langle\psi|}{dt} = \langle\psi|H^\dagger$$

$$\frac{d\langle\psi|}{dt} = \frac{1}{-i\hbar}\cdot\langle\psi|H.$$

$$\frac{d|\psi\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}H|\psi\rangle$$

$$(|\psi\rangle)^\dagger = \langle\psi|$$

$$(A|\psi\rangle)^\dagger = \langle\psi|A^\dagger$$

$$(\alpha A|\psi\rangle)^\dagger = \alpha^*\langle\psi|A^\dagger$$

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$$

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \frac{1}{-i\hbar}\cdot\langle\psi|HA.|\psi\rangle + \langle\psi|\cancel{\frac{dA}{dt}}^{0}|\psi\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|AH|\psi\rangle$$

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left(\langle\psi|AH|\psi\rangle - \langle\psi|HA\psi\rangle\right)$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\left(AH - HA\right)|\psi\rangle$$

$$\boxed{\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\left[A,H\right]|\psi\rangle}$$ Théorème d'Ehrenfest

e) $\langle E_c\rangle = \frac{1}{2}(Z\alpha)^2 m_e . c^2$

∴ → ES : impossible à résoudre dans le cas de plusieurs électrons ⇒ Approximation : D.F.T

effet relativiste ⇒ E. Dirac :

2. Problème noté sur 11 points : états de spin de l'électron en présence d'un champ magnétique

La rotation de l'électron sur lui même ("spin" en anglais) peut être mise en évidence en plongeant, par exemple, un atome d'hydrogène dans un champ magnétique uniforme de norme B_0. On s'intéresse ici aux états quantiques $|+\rangle$ et $|-\rangle$ correspondant au mouvement de spin de l'électron autour de l'axe des z dans le sens direct et indirect, respectivement, comme illustré dans la Fig. 1. Les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ forment une base orthonormée de l'espace des états quantiques de spin de l'électron.

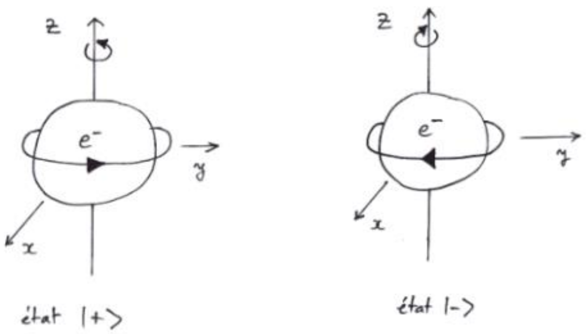


Figure 1: Représentation schématique des états de spin $|+\rangle$ et $|-\rangle$.

a) **[1 pt]** On admet que si le champ magnétique est dirigé suivant l'axe des z, l'hamiltonien de l'électron est représenté comme suit dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$:

$$\left[\hat{H}\right] = \begin{bmatrix} \frac{\hbar\omega_0}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar\omega_0}{2} \end{bmatrix},$$

où $\omega_0 = \dfrac{eB_0}{m_e}$ est la pulsation dite de Larmor (e est la charge élémentaire de l'électron (en valeur absolue) et m_e sa masse). On suppose qu'à l'instant $t = 0$ l'électron est dans l'état de spin $|+\rangle$. Quelle est la probabilité que l'électron soit dans l'état $|-\rangle$ lorsque $t > 0$. Justifiez votre réponse.

b) **[3 pts]** On suppose dans la suite du problème que le champ magnétique est désormais dirigé suivant l'axe des x. Dans ce cas, l'hamiltonien de l'électron est représenté comme suit dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$:

$$\left[\hat{H}\right] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\hbar\omega_0}{2} \\ \frac{\hbar\omega_0}{2} & 0 \end{bmatrix}.$$

Vérifier que les états propres de $\hat{H}$ s'écrivent $|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|+\rangle - |-\rangle\big)$ et $|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|+\rangle + |-\rangle\big)$, qu'ils sont associés respectivement aux énergies $-\frac{\hbar\omega_0}{2}$ et $\frac{\hbar\omega_0}{2}$, et qu'ils forment une base orthonormée.

c) **[2 pts]** Soit $|\Psi(t)\rangle = C_1(t)|1\rangle + C_2(t)|2\rangle$ l'état quantique de l'électron à l'instant t écrit dans la base des états propres de l'hamiltonien. Démontrer que $C_1(t) = C_1(0)\, e^{\mathrm{i}\frac{\omega_0}{2}t}$ et $C_2(t) = C_2(0)\, e^{-\mathrm{i}\frac{\omega_0}{2}t}$.

d) **[1 pt]** On suppose qu'à l'instant $t = 0$, l'électron est dans l'état $|+\rangle$. En déduire $C_1(0)$ et $C_2(0)$.

e) **[2 pts]** Montrer, en calculant $\mathcal{P}_+(t) = |\langle +|\Psi(t)\rangle|^2$, que l'état de spin de l'électron oscille entre les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ avec une pulsation égale à celle de Larmor.

f) **[2 pts]** Expliquer, à l'aide du théorème d'Ehrenfest, pourquoi la valeur moyenne de l'énergie de l'électron liée à son spin $\langle\Psi(t)|\hat{H}|\Psi(t)\rangle$ ne varie pas au cours du temps. Quelle est sa valeur ?

1. $|\Psi(t=0)\rangle = |+\rangle$

$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\frac{\hat{H}.t}{\hbar}}\,|\Psi(t=0)\rangle$: postulat de l'évolution

$|\Psi(t)\rangle = \underline{e}^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}\,|\underline{+}\rangle$

$\hat{H}|+\rangle = \frac{\hbar\omega_0}{2}|+\rangle + 0|-\rangle = \frac{\hbar\omega_0}{2}|+\rangle$

$\hat{H}|+\rangle = \underbrace{\frac{\hbar\omega_0}{2}}_{\text{Val propres.}}\;\underbrace{|+\rangle}_{\text{Etat propre}}$

$\hat{H}|+\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}|+\rangle$

$\exp\left(-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right)|+\rangle = \exp\left(-i\frac{\hbar\omega}{2}t\right)|+\rangle$

$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\frac{\hbar\omega}{2}t}\,|\underline{+}\rangle$

$P(|-\rangle) = |\langle\underline{-}|\Psi(t)\rangle|^2 = 0 \quad (\langle -|+\rangle = 0)$

$$P(|-\rangle) = |\langle -|\Psi(t)\rangle| = 0 \quad (\langle -|+\rangle = 0)$$

b)

$$\hat{H} = \begin{array}{c|cc} & |+\rangle & |-\rangle \\ \hline & \begin{bmatrix} 0 & \frac{\hbar\omega}{2} \\ \frac{\hbar\omega}{2} & 0 \end{bmatrix} & \end{array} \begin{array}{l} |+\rangle \\ |-\rangle \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} \hat{H}|+\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}|-\rangle \\ \hat{H}|-\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}|+\rangle \end{array}$$

* vecteurs propres de $\hat{H}$:

$$\hat{H}|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\hat{H}|+\rangle - \hat{H}|-\rangle\}.$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\frac{\hbar\omega}{2}|-\rangle - \frac{\hbar\omega}{2}|+\rangle\right\}$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2\sqrt{2}}\{|-\rangle - |+\rangle\}. = -\frac{\hbar\omega}{2}\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\{|-\rangle - |+\rangle\}}_{|1\rangle}$$

$$\hat{H}|1\rangle = -\frac{\hbar\omega}{2}|1\rangle$$

$|1\rangle$ est un état propre de $\hat{H}$.

$$\hat{H}|2\rangle = \hat{H}\frac{1}{\sqrt{2}}\{|+\rangle + |-\rangle\}. = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\hat{H}|+\rangle + \hat{H}|-\rangle\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\frac{\hbar\omega}{2}|-\rangle + \frac{\hbar\omega}{2}|+\rangle\right\}$$

$$\hat{H}|2\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}|2\rangle \qquad \{|+\rangle |-\rangle\}$$

* $$\langle 1|2\rangle = \frac{1}{2}\{\langle +| - \langle -|\}\{|+\rangle + |-\rangle\}$$

$$= \frac{1}{2}\{\underset{1}{\langle +|+\rangle} + \underset{0}{\langle +|-\rangle} - \underset{0}{\langle -|+\rangle} - \underset{1}{\langle -|-\rangle}$$

$$\langle 1|2\rangle = 0$$

$$|1\rangle \perp |2\rangle.$$

$$\langle 1|1\rangle = \frac{1}{2}\{\langle +| - \langle -|\}\{|+\rangle - |-\rangle\}$$

$$= \frac{1}{2}\{\underset{1}{\langle +|+\rangle} - \cancel{\langle +|-\rangle} - \cancel{\langle -|+\rangle} + \underset{1}{\langle -|-\rangle}$$

$$= \frac{2}{2} = 1$$

$\langle 2|2\rangle = 1$ ∴ normé

$\Rightarrow \{|1\rangle |2\rangle\}$ orthonormé.

c) $|\psi(t)\rangle = C_1(t)|1\rangle + C_2(t)|2\rangle$.

$$C_1(t) = C_1(0)\, e^{\frac{i\omega t}{2}} \quad \text{et} \quad C_2(t) = C_2(0) e^{-i\omega t/2}$$

$$= C_1(t)\,\hat{H}|1\rangle + C_2(t)\,\hat{H}|2\rangle$$

$|\psi(t)\rangle$ vérifie bien l'E.S.D.T :

$$i\hbar \frac{\partial|\psi\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\psi\rangle.$$

$$H|\psi\rangle = \hat{H}\{C_1(t)|1\rangle + C_2(t)|2\rangle\}$$

$$= -\frac{\hbar\omega}{2} C_1(t)|1\rangle + \frac{\hbar\omega}{2} C_2(t)|2\rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial|\psi\rangle}{\partial t} = i\hbar.\{\dot{C}_1(t)|1\rangle + \dot{C}_2(t)|2\rangle\}$$

$$-\frac{\hbar\omega}{2} C_1(t)|1\rangle + \frac{\hbar\omega}{2} C_2(t)|2\rangle = i\hbar.\{\dot{C}_1(t)|1\rangle + \dot{C}_2(t)|2\rangle\}$$

projection $\langle 1|$:

$$-\frac{\hbar\omega}{2} C_1(t) \overset{1}{\langle 1|1\rangle} + \frac{\hbar\omega}{2} C_2(t) \overset{0}{\langle 1|2\rangle}$$

$$= i\hbar\,(\dot{C}_1(t) \overset{1}{\langle 1|1\rangle} + \dot{C}_2(t) \overset{0}{\langle 1|2\rangle}$$

$$-\frac{\cancel{\hbar}\omega}{2} C_1(t) = i\cancel{\hbar}.\ \frac{dC_1}{dt}$$

$$\frac{dC_1}{C_1} = -\frac{\omega}{2i}.\ dt$$

$$\int \frac{dc_1}{c_1} = \int \frac{\omega}{2} i \, dt$$

$$\ln|c_1(t)| = \frac{i\omega}{2} t + k.$$

$$c_1(t) = e^{\frac{i\omega}{2}t + k} = e^{k} \cdot e^{\frac{i\omega}{2}t}$$

$$c_1(t) = k' \cdot e^{\frac{i\omega t}{2}}$$

$t=0$: $\underline{\underline{c_1(0)}} = k' e^0 = \underline{\underline{k'}}$

$$c_1(t) = c_1(0) \cdot e^{\frac{i\omega t}{2}}$$

$\langle 2|$: $c_2(t) = c_2(0) \cdot e^{-\frac{i\omega t}{2}}$

d) $t=0$: $|+\rangle$:

$$|\psi(t=0)\rangle = \underline{\underline{c_1(0)}}|1\rangle + \underline{\underline{c_2(0)}}|2\rangle = \underline{\underline{|+\rangle}}$$

$$\begin{cases} |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle - \cancel{|-\rangle}) . \\ |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + \cancel{|-\rangle}) \end{cases}$$

$$|1\rangle + |2\rangle = \frac{2}{\sqrt{2}}|+\rangle \Rightarrow |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|1\rangle + |2\rangle\}.$$

$$c_1(0)|1\rangle + c_2(0)|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2\rangle$$

$$\| c_1(0) = c_2(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \|$$

e) $P_+(t) = |\langle + | \psi \rangle|^2$ tq/q :

$$|\psi(t)\rangle = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\omega_0 t/2}}_{c_1(t)} |1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot e^{-i\omega_0 t/2} |2\rangle$$

$$\langle + | \psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\omega_0 t/2} \langle + | 1 \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\omega_0 t/2} \langle + | 2 \rangle$$

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

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\langle + | 2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\langle + | \psi \rangle = \left(\frac{1}{2} e^{i\omega_0 t/2} + \frac{1}{2} e^{-i\omega_0 t/2} \right)$$

$$\langle + | \psi \rangle = \cos(\omega_0 t/2)$$

$$\| P_+ = \cos^2 \omega_0 t/2 \|$$

$$P_+ = \frac{1}{2}(1 + \cos \omega_0 t)$$

l'électron oscille entre les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ avec une ω_0 :

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, \hat{H}] \rangle$$

$A = \hat{H}$: $$\frac{d}{dt}\langle H \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \underset{0}{[\hat{H}, \hat{H}]} \rangle$$

$[\hat{H}, \hat{H}] = 0$

$$\frac{d}{dt}\langle H\rangle = 0$$: ne varie au cours du temps.

$$\langle H\rangle \underset{|\psi\rangle}{=} \text{cte} \qquad \forall |\psi\rangle$$

$$\langle \psi(0)|\hat{H}|\psi(0)\rangle = \langle \psi(t)|\hat{H}|\psi(t)\rangle \quad (\forall t)$$

$$\langle +|\hat{H}|+\rangle = \langle \psi(t)|\hat{H}|\psi(t)\rangle$$

$$\langle +|\frac{\hbar\omega}{2}|-\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}\langle +|-\rangle$$

$$\langle \psi(t)|\hat{H}|\psi(t)\rangle = 0$$ cqfd.