

## EXAMEN DE PHYSIQUE QUANTIQUE DU 4 MAI 2007

## INFORMATIONS UTILES

$$m_e = 9.110 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad \hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s},$$

$$\hbar^2/(2m_e a_0^2) = 13.61 \text{ eV}, \quad a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (m_e q_e^2) = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

**Théorème du Viriel**

On considère un système unidimensionnel d'hamiltonien

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(X)$$

où  $V(X) = \lambda X^n$ .

1) Calculer le commutateur  $[H, XP]$  (*rappel* :  $[X, P] = i\hbar$ ).

2) En prenant la valeur moyenne de ce commutateur, montrer qu'on a, pour tout état propre  $|\varphi\rangle$  de  $H$ , la relation :

$$2\langle\varphi|T|\varphi\rangle = n\langle\varphi|V|\varphi\rangle$$

où  $T = P^2/2m$  est l'opérateur énergie cinétique.

3) Généraliser ce résultat au cas tridimensionnel en calculant  $[H, \vec{R}\cdot\vec{P}]$  pour un potentiel  $V(\vec{R})$  qui est une fonction homogène de degré  $n$  des opérateurs  $X, Y, Z$ . Une fonction homogène de degré  $n$  satisfait  $V(\alpha x, \alpha y, \alpha z) = \alpha^n V(x, y, z)$  et  $\vec{r}\cdot\vec{\nabla}V = nV$ .

4) Etablir, pour un potentiel central quelconque, la relation :

$$2\langle\varphi|T|\varphi\rangle = \langle\varphi|r\frac{\partial V}{\partial r}|\varphi\rangle$$

**Applications du théorème de Feynman-Hellmann**

On considère l'atome à 1 électron dans l'approximation du noyau infiniment lourd de nombre de charge  $Z$ , dont l'hamiltonien, en représentation d'espace, s'écrit :

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

1) On rappelle que l'opérateur Laplacien en coordonnées sphériques s'écrit :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{1}{r^2}\vec{L}^2$$

où  $\vec{L}$  est l'opérateur moment cinétique. Par analogie avec les valeurs propres de l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène, montrer que les valeurs propres de  $H_0$  ont pour expression :

$$E_n = -\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\frac{1}{n^2}$$

2) On peut considérer cet hamiltonien en tant que fonction de paramètres extérieurs ( $\lambda$ ) tels que  $Z$  ou  $l$ . De manière très générale un hamiltonien  $H(\lambda)$ , avec valeurs propres  $E_i(\lambda)$  et vecteurs propres  $\varphi_i(\lambda)$  est tel que :

$$\frac{dE_i}{d\lambda}|_{\lambda_0} = \langle\varphi_i(\lambda_0)|\frac{\partial H}{\partial\lambda}|_{\lambda_0}|\varphi_i(\lambda_0)\rangle$$

Démontrer cette relation.

3) En déduire les valeurs moyennes  $\langle\frac{1}{r}\rangle, \langle\frac{1}{r^2}\rangle$  de l'opérateur position de l'électron de l'atome à un électron dans l'état propre stationnaire  $|nlm\rangle$  de  $H_0$ .

### Défaut quantique des niveaux très excités du sodium

On veut calculer les niveaux d'énergie de certains états très excités (dits niveaux de Rydberg) du sodium. L'étude spectroscopique des niveaux très excités ( $n \gg 1$ ) des alcalins a permis à Rydberg d'établir expérimentalement que l'énergie de ces niveaux est de la forme :

$$E_{n,l} = -\frac{E_I}{(n - \delta_l)^2} \quad , \quad (1)$$

où  $E_I = \hbar^2/(2m_e a_0^2)$  et  $\delta_l$  est un nombre, appelé *défaut quantique*, qui, en première approximation ne dépend que de  $l$  et est inférieur à 1 ou de l'ordre de 1. On peut alors supposer que l'hamiltonien d'un tel atome peut s'écrire comme celui de l'atome d'hydrogène auquel on rajoute un hamiltonien de perturbation (une correction) qui permette de prendre en compte les différences entre l'atome d'hydrogène et l'atome de sodium.

Le but de ce problème est d'étudier parmi divers hamiltoniens de perturbation possibles, celui qui permet d'interpréter au mieux les résultats expérimentaux sur  $\delta_l$ . On considère que l'atome alcalin est constitué d'un cœur, formé du noyau et des électrons internes, de charge globale  $+q_e$  et dont le rayon est de l'ordre du rayon de Bohr  $a_0$ , et d'un électron externe de charge  $-q_e$ . L'hamiltonien décrivant la dynamique de l'électron externe est supposé de la forme :

$$H = H_0 + H'$$

où

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

est l'hamiltonien *non perturbé* de l'atome d'hydrogène et où  $H'$  est l'hamiltonien de *perturbation*, i.e. une petite correction supposée de la forme

$$H' = -\frac{B_p q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r^p}$$

où  $p$  est un entier supérieur ou égal à 2 et  $B_p$  une constante mesurant la force de l'interaction non coulombienne.

1) Dire pourquoi  $H'$  est un opérateur scalaire. En déduire que les éléments de matrice de  $H'$  sont de la forme :

$$\langle nlm | H' | n'l'm' \rangle = H'_{nl} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

où les  $|nlm\rangle$  sont les états propres de l'atome d'hydrogène.

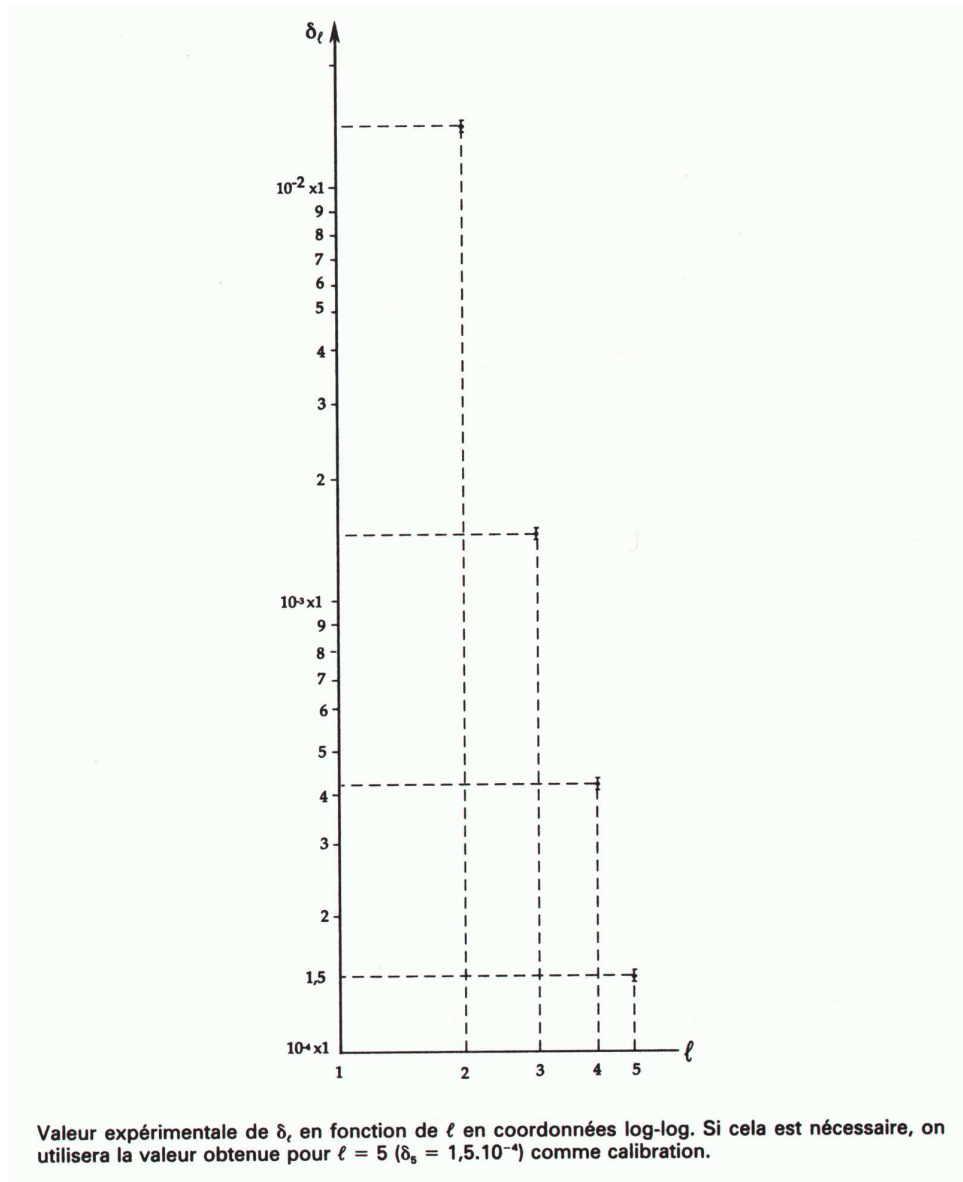
2) Retrouver ce résultat en exprimant l'élément de matrice  $\langle nlm | H' | n'l'm' \rangle$  en termes des fonctions propres de l'atome d'hydrogène écrites comme produits de fonctions d'onde radiale et angulaire.

3) La théorie des perturbations stationnaires permet de déduire les corrections aux valeurs propres en diagonalisant la restriction de l'hamiltonien de perturbation  $H'$  au sous-espace de Hilbert associé à une valeur propre particulière de l'hamiltonien non perturbé  $H_0$ . En conclure que tous les sous-niveaux d'un niveau  $n$  associés à un nombre quantique orbital  $l$  sont déplacés (par rapport au niveau non perturbé de l'atome d'hydrogène) d'une même quantité notée  $\Delta E_{n,l}$  qui ne dépend que de  $n$  et de  $l$ .

4) Exprimer  $\Delta E_{n,l}$  en fonction de  $n$ ,  $l$ ,  $B_p$ ,  $q_e^2/4\pi\epsilon_0$  et  $a_0$  dans les cas où  $p = 2, 3$  et  $4$ . On donne les valeurs moyennes :

$$\begin{aligned} \langle nlm | \frac{1}{r^2} | nlm \rangle &= \frac{2}{(2l+1)n^3 a_0^2} \quad , \\ \langle nlm | \frac{1}{r^3} | nlm \rangle &= \frac{2}{l(l+1)(2l+1)n^3 a_0^3} \quad , \\ \langle nlm | \frac{1}{r^4} | nlm \rangle &= \frac{4}{(2l-1)(2l+1)(2l+3)n^3 a_0^4} \left[ \frac{3}{l(l+1)} - \frac{1}{n^2} \right] \quad . \end{aligned}$$

5) En déduire les valeurs théoriques du défaut quantique  $\delta_l$  pour  $p = 2, 3$  et  $4$  en supposant qu'il est légitime d'effectuer un développement limité de l'expression (1) au premier ordre en  $\delta_l$  lorsque  $n \gg l$ . Montrer que, dans la limite  $n \gg l \gg 1$ ,  $\delta_l$  est de la forme  $b_p/l^\gamma$  où  $b_p$  est une constante dépendant de  $p$ . Que vaut l'exposant  $\gamma$  pour  $p = 2, 3$  et  $4$  ?



6) Les défauts quantiques, obtenus expérimentalement, des niveaux d, f, g et h ( $l = 2, 3, 4$  et  $5$ ) du sodium sont portés en fonction de  $l$  sur la figure ci-jointe (noter les échelles logarithmiques sur les deux axes). Avec quelle valeur de  $p$  ces données expérimentales s'accordent-elles le mieux? (*Suggestion* : utiliser  $\ln \delta_l = -\gamma \ln l + \ln b_p$ )

7) On modélise cette interaction non coulombienne en supposant qu'elle provient du fait que le cœur de l'atome (l'ion  $\text{Na}^+$ ) acquiert un moment dipolaire électrique  $\vec{d}$  induit par le champ électrique  $\vec{E}$  dû à l'électron externe :  $\vec{d} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ . En déduire l'expression du potentiel d'interaction  $H'$ . Déterminer la valeur de  $\chi/a_0^3$  pour le sodium.