

Examen de mécanique quantique, janvier 2015.

**Durée 3h00. Documents interdits.** Calculatrice autorisée. 1 feuille manuscrite autorisée. **Encadrer les résultats demandés.** Le signe (★) signifie que le problème peut être traité à cet endroit sans avoir nécessairement résolu les questions qui précèdent.

## 1 Théorie élémentaire de la constante diélectrique (théorie des perturbations dépendant du temps).

Supposons que le Hamiltonien  $H_0$  décrive un électron de charge  $(-e)$  dans une molécule. On suppose le spectre de  $H_0$  discret, on note  $E_0 < E_1 < E_2 \dots$  ses valeurs propres ordonnées et  $(\psi_a)_{a \geq 0}$  les vecteurs propres correspondants c'est à dire que  $H_0 \psi_a = E_a \psi_a$  avec  $a \geq 0$ . Dans ce problème, on posera  $\omega_a = E_a/\hbar$  et  $\omega_{b,a} = \omega_b - \omega_a$ .

On suppose que l'électron est dans l'état  $\psi_0$  à  $t = 0$ , et que pour  $t > 0$  il y a une onde électromagnétique incidente sur la molécule : c'est une onde plane, polarisée linéairement selon  $z$ , de fréquence  $\omega$  différente des fréquences d'absorption, c'est à dire que  $\omega \neq \omega_{a,0}, \forall a$ . On peut montrer que la contribution du champ magnétique  $\vec{B}$  sur la molécule est négligeable devant celle du champ électrique  $\vec{E}(t) = \mathcal{E}_0 \sin(\omega t) \vec{e}_z$ .

- (★) Avec ces hypothèses, écrire le Hamiltonien  $H = H_0 + H_1(t)$  de l'électron (sans spin) en explicitant  $H_1(t)$  qui décrit l'influence de l'onde électromagnétique et écrire l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour  $\psi(t)$ .
- (★) Par la théorie des perturbations au premier ordre en  $H_1$ , montrer que

$$\psi(t) = \sum_{a \geq 0} c_a(t) e^{-iE_a t/\hbar} \psi_a,$$

avec

$$c_a(t) = \delta_{a,0} - \left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^t e^{i(\omega_a - \omega_0)t'} \langle \psi_a | H_1(t') | \psi_0 \rangle dt'.$$

- Utiliser l'expression de  $H_1(t')$  de (1) pour calculer l'intégrale et exprimer  $\psi(t)$ .
- Pour décrire le durée de vie finie  $\tau_a > 0$  des états excités on suppose que pour  $a > 0$ , la valeur propre  $E_a$  a une partie imaginaire non nulle :

$$E_a = \tilde{E}_a - i \frac{\hbar}{\tau_a}, \quad \tilde{E}_a, \tau_a \in \mathbb{R} \text{ si } a > 0.$$

Ainsi le facteur dynamique  $e^{-i\omega_a t} = e^{-i\tilde{E}_a t/\hbar} = e^{-i\tilde{E}_a t/\hbar} e^{-t/\tau_a}$  décroît sur un intervalle de temps  $\tau_a$ . On suppose de plus qu'en l'absence de champ externe, l'électron est dans l'état fondamental  $\psi_0$  et la molécule n'est pas polarisée :

$$\langle p_0 \rangle := \langle \psi_0 | (-e) z | \psi_0 \rangle = 0$$

Déduire de la question précédente l'expression de  $\psi(t)$  pour des temps  $t$  supérieurs aux durées de vie  $\tau_a$  des états excités.

- Déduire une expression au premier ordre en  $\mathcal{E}_0$  de la polarisation  $\langle p(t) \rangle := \langle \psi(t) | (-e) z \psi(t) \rangle$  de la molécule à la date  $t \geq 0$ .
- On définit la polarisation  $\vec{\mathcal{P}}$  d'un ensemble de ces molécules (gaz ou solide non conducteur) de densité volumique  $N$  par

$$\vec{\mathcal{P}} := N \langle p \rangle \vec{e}_z$$

On définit la constante diélectrique  $\epsilon$  de ce milieu par la relation :

$$\epsilon \vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}} + 4\pi \vec{\mathcal{P}}$$

Exprimer  $\epsilon$  sous la forme suivante (issue du modèle classique (7)) en identifiant les coefficients  $f_a$  :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_{a=1}^{\infty} \frac{f_a}{\omega_{a,0}^2 - \omega^2}$$

- (\*) Modèle classique : considérons une particule classique de masse  $m$ , charge  $(-e)$  soumise à au champ électrique  $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \sin \omega t$  selon  $z$  et à une force de rappel  $F = -kz$ . On pose  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ . Comme ci-dessus, on définit  $\mathcal{P} = N(-e)z$  et  $\epsilon \mathcal{E} = \mathcal{E} + 4\pi \mathcal{P}$ . Montrer que en régime stationnaire  $\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{m} \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2}$  avec le coefficient  $f$  à trouver.

## 2 Formule de Weyl pour l'atome d'hydrogène

- (\*) On note  $\mathcal{N}(E)$  le nombre de niveaux d'énergie inférieurs à une énergie  $E$  donnée. Rappeler la formule de Weyl qui donne une approximation  $\mathcal{N}_{Weyl}(E)$  de  $\mathcal{N}(E)$  pour un Hamiltonien quelconque en dimension  $d$ .
- Pour l'atome d'hydrogène,  $H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  en dimension  $d = 3$ , calculer  $\mathcal{N}_{Weyl}(E)$  pour  $E < 0$ , en fonction de  $(-E)$  et  $\mathcal{R} = \frac{m}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 13.6$  eV. Aide : utiliser les coordonnées sphériques et les formules<sup>1</sup> en bas de page.
- (\*) Avec la formule exacte du spectre de l'atome d'hydrogène  $E_n = -\mathcal{R} \frac{1}{n^2}$ ,  $n \geq 1$ , chaque niveau ayant la multiplicité  $n^2$ , calculer  $\mathcal{N}(E)$  dans la limite  $\mathcal{N} \gg 1$  et comparer avec  $\mathcal{N}_{Weyl}(E)$ . Commenter. Aide :  $\sum_{n=1}^N n^2 = \frac{1}{6} N(N+1)(2N+2)$ .

## 3 Le couplage spin-orbite

On considère le Hamiltonien de "spin-orbite"

$$\hat{H} = \vec{S} \cdot \vec{L}, \quad \vec{S} = (S_x, S_y, S_z), \quad \vec{L} = (\vec{L}_x, \vec{L}_y, \vec{L}_z)$$

qui couple un spin  $s = 1/2$  avec un moment angulaire  $l$  (donné). Trouver les niveaux d'énergie de  $\hat{H}$  et leur multiplicité (i.e. degré de dégénérescence).

---

1. Formules :  $\int_0^{+\infty} \frac{x^2}{(1+x^2)^3} dx = \frac{\pi}{16}$ ,  $\int_0^1 x^2 \left(\frac{1}{x} - 1\right)^{3/2} dx = \frac{\pi}{16}$ .