

MQ-II – Devoir n°7 à rendre pour le mercredi 25 novembre 2009

1. Forces de van der Waals & perturbations au 2nd ordre.

Les forces de van der Waals entre deux atomes neutres sont dues à des interactions électrostatiques entre moments dipolaires induits. On se propose de les étudier dans le cas de deux atomes d'hydrogène se trouvant respectivement dans leur état fondamental $1s$, ψ_{100} (on ne tiendra pas compte des spins).

Pour chaque atome d'hydrogène (vu comme distribution de charge classique), on note par $\vec{d} = e\vec{r}$ où $e > 0$ et $\vec{r}$ le vecteur pointant de l'électron vers le proton. L'énergie d'interaction entre deux dipôles électriques séparés par le vecteur $\vec{R}$ est donnée classiquement par la formule :

$$W = \frac{e'^2}{R^3} \left(\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 - 3(\vec{r}_1 \cdot \hat{R})(\vec{r}_2 \cdot \hat{R}) \right), \quad e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}.$$

On suppose que l'on oriente les axes de sorte que $\hat{R} = \hat{z}$. Quantiquement, W fait intervenir le produit tensoriel des opérateurs position ; c'est un opérateur agissant sur $L^2(\mathbb{R}^3) \otimes L^2(\mathbb{R}^3)$ espace des états *électroniques* des deux atomes d'hydrogène ³ :

$$W = \frac{e'^2}{R^3} \left(\vec{q}_1 \cdot \vec{q}_2 - 3(\vec{q}_1 \cdot \hat{R})(\vec{q}_2 \cdot \hat{R}) \right),$$

et on regarde W comme opérateur de perturbation à l'hamiltonien total du système

$$H_0 \otimes \mathbb{I} + \mathbb{I} \otimes H_0 =: H_0^{(1)} + H_0^{(2)}$$

si on décide de numérotiser les deux atomes d'hydrogène.

1. Montrer que la correction d'ordre un à l'énergie induite par W est nulle.
2. Montrer que la correction à l'énergie au 2nd ordre est donnée par

$$\varepsilon_2 = \sum_{n \geq 2} \sum_{\ell=0}^{n-1} \sum_{|m| \leq \ell} \sum_{n' \geq 2} \sum_{\ell'=0}^{n'-1} \sum_{|m'| \leq \ell'} \frac{|\langle \psi_{n\ell m}^{(1)} \psi_{n'\ell' m'}^{(2)} | W | \psi_{100}^{(1)} \psi_{100}^{(2)} \rangle|^2}{-2E_I - E_n - E_{n'}}.$$

3. En déduite que la force entre les deux atomes d'hydrogène qui en résulte est attractive et varie en $1/R^7$.

³On ne tient pas compte des protons, et $\vec{R}$ reste une variable classique, ce que l'on appelle une règle de supersélection.

2. Molécule de NaCl dans un champ électrique.

En négligeant ses vibrations, on considère la rotation rigide autour de son centre de masse d'une molécule NaCl. Ce mouvement revient à celui d'un point matériel, de masse μ = la masse réduite, sur une sphère de rayon r_0 = distance entre les noyaux. L'état classique de la molécule est donc donné par un point $\hat{x} = (\theta, \varphi)$ sur la sphère unité S^2 , tandis que **l'état quantique** est caractérisé par une fonction d'onde $\psi(\hat{x})$ de l'espace d'Hilbert $\mathcal{H} = L^2(S^2, d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi)$.

1. Soit $I = \mu r_0^2$ le moment d'inertie, et $\vec{L} = \vec{q} \times \vec{p}$ l'opérateur moment angulaire orbital de la molécule. Montrer que l'Hamiltonien décrivant le mouvement libre de rotation est $H_0 = \vec{L}^2/(2I)$.
2. On rappelle que les harmoniques sphériques $Y_\ell^m = |\ell m\rangle$ forment une base de $L^2(S^2, d\Omega)$, avec $\ell \in \mathbb{N}$ et $|m| \leq \ell$ et que ($\hbar = 1$) ce sont des vecteurs propres communs à L_z et L^2

$$L_z|\ell m\rangle = m|\ell m\rangle, \quad \vec{L}^2|\ell m\rangle = \ell(\ell+1)|\ell m\rangle.$$

En déduire le spectre de H_0 (nombre quantique le caractérisant, les valeurs propres ε_0 et vecteurs propres ainsi que le degré de dégénérescence).

3. La molécule NaCl est plongée dans un champ électrique extérieur uniforme $\vec{E} = E\hat{z}$ dirigé selon l'axe $\hat{z}$. L'énergie d'interaction de son moment dipolaire permanent $\vec{D} = D\hat{D}$ avec $\vec{E}$ est donnée par $W = -\vec{D} \cdot \vec{E} = -DE q_z$, où l'opérateur $q_z = \hat{z} \cdot \hat{D} = \cos\theta$ sur $L^2(S^2, d\Omega)$. Montrer que $[H, L_z] = 0$. En déduire dans quels sous-espaces de $L^2(S^2, d\Omega)$ peut-on déterminer le spectre de H .
4. Le champ $\vec{E}$ étant faible, justifier pourquoi alors on peut traiter H en théorie des perturbations stationnaires pour des niveaux **non** dégénérés.
5. Calculer la correction ε_1 au premier ordre des niveaux d'énergie sachant que les Y_ℓ^m ont parité $(-1)^\ell$, i.e. $Y_\ell^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^\ell Y_\ell^m(\theta, \varphi)$. (Un argument de symétrie permet d'éviter les calculs en utilisant $(q_z Y_\ell^m)(\hat{x}) = Y_\ell^m(\hat{x}) \cos\theta$).

Rappel : $\varepsilon_1 = \langle \varphi_0 | W | \varphi_0 \rangle$ pour une perturbation W et un spectre non perturbé d'énergie ε_0 (non dégénérée) et de vecteur propre $|\varphi_0\rangle$.

6. En distinguant les deux cas $\ell = |m|$ et $\ell > |m|$, calculer la correction ε_2 au second ordre des niveaux d'énergie.

On admettra la règle de sélection $\langle \ell' m | q_z | \ell m \rangle = 0$ si $\ell' \neq \ell \pm 1$, et que l'élément de matrice

$$\langle \ell m | q_z | \ell + 1, m \rangle = \sqrt{\frac{(\ell+m+1)(\ell-m+1)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}}.$$

Rappel : $\varepsilon_2 = \sum_{\varepsilon \neq \varepsilon_0} \frac{|\langle \varphi_\varepsilon | W | \varphi_0 \rangle|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon}$ pour une perturbation W et un spectre non perturbé d'énergie ε_0 (resp. ε) (non dégénérée) et de vecteur propre $|\varphi_0\rangle$ (resp. $|\varphi_\varepsilon\rangle$).

7. La dégénérescence du spectre est-elle levée par le champ électrique extérieur ?

MQ-II – CORRECTION du Devoir n°7.

1. Forces de van der Waals & perturbations au 2nd ordre.

Tout d'abord puisque $\hat{R} = \hat{z}$, alors la perturbation se réécrit comme

$$W = \frac{e'^2}{R^3} \left(\vec{q}_1 \cdot \vec{q}_2 - 3(\vec{q}_1 \cdot \hat{R})(\vec{q}_2 \cdot \hat{R}) \right) = \frac{e'^2}{R^3} (q_x^{(1)} q_x^{(2)} + q_y^{(1)} q_y^{(2)} - 2q_z^{(1)} q_z^{(2)}).$$

L'état propre est $\varphi_0 = \psi_{100}^{(1)} \psi_{100}^{(2)}$ est d'énergie propre non dégénérée $\varepsilon_0 = 2E_1 = -2E_I$, où E_I est l'énergie de Rydberg.

1. Puisque l'état propre est $\varphi_0 = \psi_{100}^{(1)} \psi_{100}^{(2)}$ les éléments de matrice de $\varepsilon_1 = \langle \varphi_0 | W | \varphi_0 \rangle$ sont des produits d'éléments de matrices (provenant de chaque atome d'hydrogène) du type $\langle \psi_{100} | q_k | \psi_{100} \rangle$, valeur moyenne qui est nulle car ψ_{100} est un état symétrique.
2. Pour la correction d'ordre deux à l'énergie donnée génériquement par la formule (cf cours)

$$\varepsilon_2 = \sum_{\varepsilon \neq \varepsilon_0} \frac{|\langle \varphi_\varepsilon | W | \varphi_0 \rangle|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon}$$

et donc $\varphi_\varepsilon = \psi_{n\ell m}^{(1)} \psi_{n'\ell' m'}^{(2)}$ pour $n, n' \geq 2$ avec comme énergie $\varepsilon = E_n + E_{n'}$. On en déduit la formule demandée

$$\varepsilon_2 = \sum_{n \geq 2} \sum_{\ell=0}^{n-1} \sum_{|m| \leq \ell} \sum_{n' \geq 2} \sum_{\ell'=0}^{n'-1} \sum_{|m'| \leq \ell'} \frac{|\langle \psi_{n\ell m}^{(1)} \psi_{n'\ell' m'}^{(2)} | W | \psi_{100}^{(1)} \psi_{100}^{(2)} \rangle|^2}{-2E_I - E_n - E_{n'}}.$$

3. Le comportement de la perturbation W en fonction de la distance R entre les deux atomes est $W \sim 1/R^3$ donc $\varepsilon_2 \sim 1/R^6$. Puisque $E_n = -E_I/n^2$, le dénominateur dans l'expression de ε_2 est négatif, $-E_I(2 - 1/n^2 - 1/n'^2) < 0$. Donc la correction au second ordre sert d'énergie potentielle à la force de van der Waals,

$$\varepsilon_2 = -K/R^6, \quad K > 0 \Rightarrow \vec{F} = -\text{grad } \varepsilon_2 = -K/R^8 \vec{R}$$

ce qui donne bien une force attractive en $1/R^7$.

[Pour une idée du calcul de la constante K voir discussion dans le Cohen-Tannoudji, Complément C_{XI}]

2. Molécule de NaCl dans un champ électrique.

1. Pour un mouvement libre de rotation $H_0 = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{1}{2}\mu v^2 = T = \frac{1}{2}\mu r_0^2 \omega^2$, l'énergie cinétique. Avec $I = \mu r_0^2$ et $L = r_0 p = r_0 \mu v = r_0 \mu r_0 \omega = I\omega$ on en déduit $H_0 = \frac{1}{2}L^2/I$, où I reste une observable classique et L^2 la norme au carré de l'opérateur moment angulaire orbital $\vec{L}$.
2. Le spectre de $H_0 \sim L^2$ est donc donné par celui de L^2 ainsi que les vecteurs propres :

$$H_0 |\ell m\rangle = E_\ell |\ell m\rangle \quad \text{avec} \quad E_\ell = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1), \quad |m| \leq \ell, \quad \ell = 0, 1, \dots$$

où donc le niveau d'énergie E_ℓ est dégénéré $2\ell+1$ fois ($= \dim \mathcal{H}_\ell$).

3. $H = H_0 + W = \frac{1}{2}L^2/I - DEq_z$ où l'opérateur $q_z = \hat{z} \cdot \hat{D} = \cos \theta$ sur $L^2(S^2, d\Omega)$. On a vu dans Exo 2 du DM-6 que $[L_z, q_z] = 0$ donc $[H, L_z] = 0$, montrant que le problème est symétrique sous rotation autour de l'axe $\hat{z}$. Cette symétrie permet de décomposer l'espace d'Hilbert total $\mathcal{H} = L^2(S^2, d\Omega)$ non pas en une décomposition irréductible par rapport à l'opérateur L^2 , $\mathcal{H} = \bigoplus_{\ell \geq 0} \mathcal{H}_\ell$, mais en une décomposition irréductible par rapport à l'opérateur L_z . En effet, à m fixé, l'espace propre $\mathcal{H}_m$ associé à la valeur propre $\hbar m$ de L_z est engendré par les états $|\ell m\rangle$ avec $\ell \geq |m|$ base de $\mathcal{H}_m$ de dimension a priori infinie d'un point de vue mathématique. On a la nouvelle décomposition irréductible $\mathcal{H} = \bigoplus_{m \in \mathbb{Z}} \mathcal{H}_m$. C'est dans chacun de ces sous-espaces propres $\mathcal{H}_m$ que l'on va déterminer le spectre de H .

4. Champ électrique faible veut dire $E \rightarrow \lambda E$, et on développe en λ comme paramètre de perturbation. Si on travaillait sur $\mathcal{H}$ en entier, on aurait à traiter le spectre de H_0 qui est $2\ell + 1$ fois dégénéré pour chaque niveau E_ℓ . Mais la symétrie sous L_z permet de se restreindre à un sous-espace $\mathcal{H}_m$, pour $|m| \leq \ell$ sur lequel E_ℓ devient non dégénérée puisque $\mathcal{H}_m$ ne contient qu'un seul état $\varphi_0 = |\ell m\rangle$ d'énergie $\varepsilon_0 = E_\ell$. Donc on peut appliquer la méthode des perturbation stationnaires non dégénérée **sur** tout un sous-espace propre $\mathcal{H}_m$ donné.
5. C'est dans le sous-espace $\mathcal{H}_m$ pour un entier m donné, que l'on calcule la correction à l'énergie $\varepsilon_0 = E_\ell$ au premier ordre $\varepsilon_1 = \langle \ell m | W | \ell m \rangle$ (de l'Exo 2 du DM-6, les éléments de matrice de q_z sont a priori non nuls si $m = m'$ ce qui confirme le fait de travailler dans un sous-espace $\mathcal{H}_m$ donné). On va montrer que $\varepsilon_1 = 0$ en calculant le produit scalaire $A = \langle Y_\ell^m | q_z Y_\ell^m \rangle$ de deux façons via la parité $\hat{x} \rightarrow -\hat{x}$ symétrie du domaine S^2 . On a

$$\varepsilon_1 \sim A = \int_{S^2} \cos \theta |Y_\ell^m(\hat{x})|^2 d\Omega = \int_{S^2} \underbrace{\cos(\pi - \theta)}_{= -\cos \theta} \underbrace{|Y_\ell^m(-\hat{x})|^2}_{=(-1)^\ell Y_\ell^m(\hat{x})} \underbrace{\sin(\pi - \theta)}_{=\sin \theta} \underbrace{|\mathcal{J}|}_{=|-1|} d\theta d\varphi = -A$$

avec le changement de variables $(\theta, \varphi) \rightarrow (\pi - \theta, \varphi + \pi)$ de jacobien $\mathcal{J} = -1$. La parité induit une autre règle de sélection plus restrictive.

6. Étant donné un entier m , on poursuit le calcul des corrections à l'énergie pour un état $\varphi_0 = |\ell m\rangle \in \mathcal{H}_m$ avec $\varepsilon_0 = E_\ell$ (non dégénérée) pour un certain $\ell \geq |m|$, on obtient la formule générique

$$\varepsilon_2 = \sum_{\ell' \geq |m|, \ell' \neq \ell} \frac{|\langle \ell' m | W | \ell m \rangle|^2}{E_\ell - E_{\ell'}} = \frac{2I(DE)^2}{\hbar^2} \frac{|\langle \ell' m | q_z | \ell m \rangle|^2}{\ell(\ell+1) - \ell'(\ell'+1)}.$$

En appliquant la règle de sélection sur le nombre quantique azimutal $\ell' = \ell \pm 1$ (indication + cf cours) tout en tenant compte des contraintes $\ell, \ell' \geq |m|$ on est amené à distinguer deux situations.

- Si $\ell = |m|$ (état $\varphi_0 = |m\rangle = Y_{|m|}^m$) alors $\ell' = \ell + 1$ est le seul cas possible d'où

$$\varepsilon_2 = \frac{|\langle \ell+1 m | W | \ell m \rangle|^2}{E_\ell - E_{\ell+1}} \Big|_{\ell=|m|} = \frac{I(DE)^2}{\hbar^2} \frac{|\langle \ell+1 m | q_z | \ell m \rangle|^2}{-(\ell+1)} = \frac{-I(DE)^2}{\hbar^2} \frac{(\ell+m+1)(\ell-m+1)}{(\ell+1)(2\ell+1)(2\ell+3)} \Big|_{\ell=|m|} = \frac{-I(DE)^2/\hbar^2}{(\ell+1)(2\ell+3)} \Big|_{\ell=|m|}$$

- Si $\ell > |m|$ (état $\varphi_0 = |\ell m\rangle$) alors $\ell' = \ell \pm 1$ sont des valeurs possibles et on a

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= \frac{|\langle \ell-1 m | W | \ell m \rangle|^2}{E_\ell - E_{\ell-1}} + \frac{|\langle \ell+1 m | W | \ell m \rangle|^2}{E_\ell - E_{\ell+1}} = \frac{I(DE)^2}{\hbar^2} \left(\frac{|\langle \ell-1 m | q_z | \ell m \rangle|^2}{\ell} - \frac{|\langle \ell+1 m | q_z | \ell m \rangle|^2}{\ell+1} \right) \\ &= \frac{I(DE)^2}{\hbar^2} \left(\frac{(\ell+m)(\ell-m)}{\ell(2\ell-1)(2\ell+1)} - \frac{(\ell+m+1)(\ell-m+1)}{(\ell+1)(2\ell+1)(2\ell+3)} \right) = \frac{I(DE)^2}{\hbar^2} \frac{(l^2-m^2)(\ell+1)(2\ell+3) - ((\ell+1)^2-m^2)\ell(2\ell-1)}{\ell(\ell+1)(2\ell-1)(2\ell+1)(2\ell+3)} \\ &= \frac{I(DE)^2}{\hbar^2} \frac{\ell(\ell+1)(\ell(2\ell+3) - (\ell+1)(2\ell-1)) + m^2(\ell(2\ell-1) - (\ell+1)(2\ell+3))}{\ell(\ell+1)(2\ell-1)(2\ell+1)(2\ell+3)} = \frac{I(DE)^2}{\hbar^2} \frac{\ell(\ell+1)-3m^2}{\ell(\ell+1)(2\ell-1)(2\ell+3)}. \end{aligned}$$

Le fait d'appliquer la méthode perturbative dans chaque sous-espace $\mathcal{H}_m$ sur lequel la perturbation W est diagonalisée lève la dégénérescence de E_ℓ pour $\ell \geq |m|$. Mais retournant dans l'espace total $\mathcal{H} = \bigoplus_{m \in \mathbb{Z}} \mathcal{H}_m$ la dégénérescence n'est finalement levée au second ordre

que partiellement : puisque les sous-espaces propres de H_0 sont en fait les $\mathcal{H}_\ell$, prenons un ℓ , et pour chaque m tel que $0 < |m| \leq \ell$, les deux états $|\ell \pm m\rangle \in \mathcal{H}_{\pm m}$ ont toujours la même énergie E_ℓ . Donc, sous l'action du champ électrique extérieur (W), le niveau E_ℓ qui est $2\ell + 1$ fois dégénéré se clive en $\ell + 1$ niveaux différents d'énergie

$$E_\ell(\lambda) = E_\ell - \lambda^2 \frac{I(DE)^2/\hbar^2}{(\ell+1)(2\ell+3)} \times \begin{cases} 1 & , \text{ si } |m| = \ell \\ \frac{3m^2 - \ell(\ell+1)}{\ell(2\ell-1)} & , \text{ si } |m| \leq \ell-1 \end{cases} , \quad \lambda \rightarrow 1$$

chacun étant doublement dégénéré à l'exception du cas $m = 0$.

[Voir discussion générale avec règles de sélection dans le Cohen-Tannoudji, Complément E_X]