

Physique Quantique et Statistique  
Socle Commun PH1100  
Examen, première partie.  
Le 27 mars 2011.

**Durée : 1h30** Contrôle Sans documents.  
On pourra trouver utile la présence d'un **formulaire** en fin d'énoncé.  
**Toutes les réponses devront être justifiées et rédigées avec soin.** Les applications numériques ne sont **pas** facultatives.  
Les calculatrices étant inutiles, elles ne sont pas autorisées.  
Répondre sur les feuilles en dessous de chaque question. Utiliser le verso si nécessaire.

15

Nom et prénom : \_\_\_\_\_

### Vibration d'un atome adsorbé sur une surface

Lorsque le dioxygène  $O_2$  est mis en contact avec la surface d'un métal, il se produit en général une réaction chimique au cours de laquelle la molécule  $O_2$  se dissocie en 2 atomes d'oxygène qui se fixent sur la surface. On considère l'un de ces atomes d'oxygène, supposé seul sur la surface, fixé en un site bien particulier (on parle de site "d'adsorption"). Dans une approche classique, le noyau est à une distance donnée de la surface. Ce site constituerait une position d'équilibre stable pour l'atome. Cette distance d'équilibre métal-atome n'est pas prise en compte dans le présent problème.

On choisit un repère orthonormé ayant son origine (O) sur le site d'adsorption, les 2 axes (Ox) et (Oy) étant dans le plan de la surface tandis que le troisième axe (Oz) est perpendiculaire à la surface.

L'atome d'oxygène est susceptible de vibrer autour de son site d'adsorption. Le long des axes (Ox) et (Oy), la vibration, supposée harmonique, s'effectue avec une pulsation propre  $\omega_0$ . L'atome peut aussi vibrer le long de l'axe (Oz), la vibration, toujours supposée harmonique, s'effectue alors avec une pulsation propre  $\omega_1$ .

## 1 Hamiltonien, états propres et valeurs propres

1. Écrire le Hamiltonien de vibration  $\hat{H}$  de l'atome à 3 dimensions sous la forme d'une somme des 3 Hamiltoniens, chacun associé à un des axes de vibration :

$$\hat{H} = \hat{h}_x + \hat{h}_y + \hat{h}_z$$

On notera  $m$  la masse de l'atome

2. On rappelle (méthode de "séparation des variables") que l'on forme les valeurs propres de  $\hat{H}$  en additionnant les valeurs propres de chacune de ses composantes (ici  $\hat{h}_x, \hat{h}_y, \hat{h}_z$ ), et les fonctions d'onde propres en multipliant les fonctions propres de chacune des composantes de  $\hat{H}$ .  
Trouver les valeurs propres de  $\hat{H}$ , en introduisant les 3 nombres quantiques  $n_x, n_y, n_z$  qui les indexent. On notera  $E_{n_x n_y n_z}$  l'énergie de l'état associé à un triplet de nombre quantiques.  
Quelles sont les valeurs possibles prises par ces trois nombres quantiques ?

Réponse :

3

3. Dans la suite on notera  $|n_x n_y n_z\rangle$  les vecteurs propres correspondant aux trois nombres quantiques  $n_x n_y n_z$ .  
Donner l'énergie de l'état fondamental.  
Quelle est la dégénérescence du niveau fondamental ?

2

4. On suppose dans toute la suite que  $\omega_1 \gg \omega_0$  (typiquement  $\omega_1 \approx 100\omega_0$ ).

Trouver l'énergie du 1<sup>er</sup> niveau excité.

Quelle est sa dégénérescence ?

Donner une base du sous-espace de dégénérescence associé à ce niveau.

Quelle est alors la forme générale du ket (normé) représentant le système lorsqu'il est dans le premier état excité ?

3

5. Supposons que l'on soit capable de préparer cet atome dans un état vibrationnel de la forme :

$$|\psi\rangle \propto |000\rangle + 2|201\rangle + 3|111\rangle + 4|200\rangle$$

Quelle est probabilité qu'une mesure de son énergie ait pour résultat  $3\hbar\omega_0 + 3\hbar\omega_1/2$  ?

3

## 2 Perturbation par un champ électrique

Lorsque l'atome O se fixe sur la surface, il se produit un transfert d'électrons depuis le métal vers l'atome O (c'est une réaction chimique d'oxydation). Ainsi l'atome O se retrouve chargé :  $O^{q-}$ .  $q$  est le nombre d'électrons transférés depuis la surface vers l'atome (nombre positif sans dimension). On soumet ensuite le système à un champ électrique externe dirigé selon (Ox) :

$$\vec{E} = E\vec{e}_x$$

On rappelle que l'énergie potentielle classique d'interaction  $W$  entre une charge  $-qe$  et ce champ électrique est

$$W = qeEx$$

1. Écrire le nouvel Hamiltonien du système.

vv

2. On rappelle que l'atome d'oxygène ne se situe à l'origine qu'en moyenne mais que sa position possède un écart type minimal

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}$$

le long de la direction (Ox) lorsque l'atome est dans son état fondamental vibrationnel.

Exprimer, à l'aide de  $\Delta x$ , la condition sur le champ électrique  $E$  pour que les effets de ce potentiel sur l'état fondamental puissent être traités par la théorie des perturbations stationnaire.

Réponse :

3. Donner une estimation numérique de la condition précédente si  $q=2$  (ion  $O^{2-}$ ), et  $\omega_0 = 10^{12}\text{rad/s}$ .

Réponse :

4. On suppose dans la suite que la condition évoquée à la question précédente est réalisée. Calculer la correction à l'ordre 1 due au potentiel  $W$  sur l'énergie de l'état fondamental. On rappelle que la fonction d'onde de l'état fondamental est une gaussienne.

Réponse :

0 {

5. On rappelle l'expression de la correction au second ordre sur l'énergie du  $i$ -ème état non dégénéré :

$$E_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} \frac{|\langle i | W | k \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Montrer que pour l'oscillateur harmonique linéaire (1 D), les éléments de matrice de l'opérateur de position valent

$$\langle k | \hat{x} | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n+1} \delta_{k,n+1} + \sqrt{n} \delta_{k,n-1})$$

Utiliser ce résultat pour calculer la correction à l'ordre 2 due au potentiel  $\widehat{W}$  sur l'énergie de l'état fondamental de l'oscillation à 3 dimensions de l'oxygène.

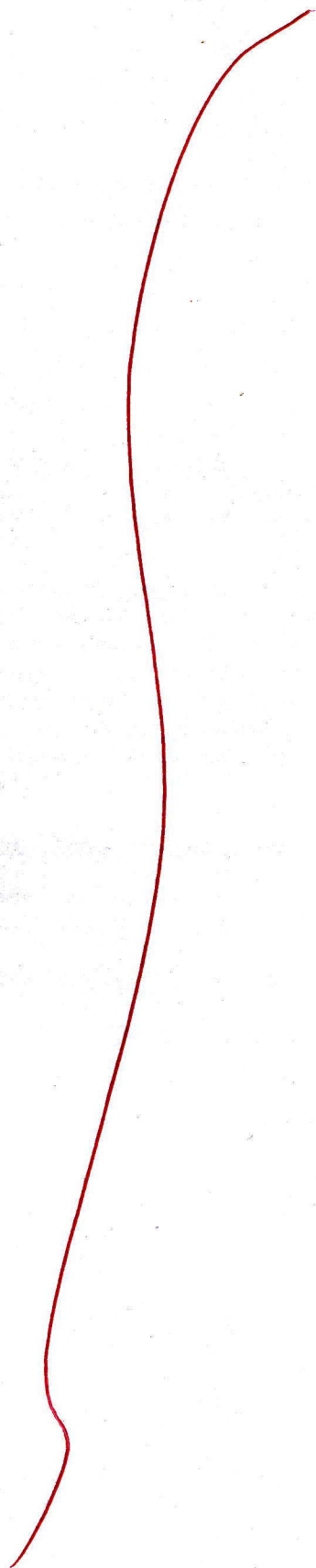


6. Montrer que la correction sur l'énergie à l'ordre 1 due au potentiel  $\widehat{W}$  n'affecte pas le 1<sup>er</sup> niveau excité (c'est-à-dire le premier niveau d'énergie au-dessus de celui de l'état fondamental).  
Réponse :

7. On ne fait pas le calcul de la correction à l'énergie au second ordre car il existe en fait une solution exacte au problème de l'oscillateur harmonique à 3 dimensions en présence d'un champ électrique. En effet, on remarque que  $\widehat{H} + \widehat{W}$  est encore le Hamiltonien d'un oscillateur harmonique 3D. Montrer alors que toutes les valeurs propres de  $\widehat{H} + \widehat{W}$  sont simplement décalées de celles de  $\widehat{H}$  d'une certaine quantité, que l'on déterminera.  
Pour cela, on sera bien avisé de faire le changement de variable  $u = x + \frac{qeE}{m\omega_0^2}$  et de remarquer que  $\frac{\partial}{\partial u} = \frac{\partial}{\partial x}$ .

8. Sur la base du nouveau spectre (exact) en énergie, dites (en le justifiant, bien sûr !) si l'application du champ suivant (Ox) permet de lever la dégénérescence du 1<sup>er</sup> niveau excité.

Réponse :



### 3 Polarisabilité de déplacement atomique

1. Sous l'effet du champ  $\vec{E}$ , l'atome d'oxygène se déplace légèrement selon (Ox) d'une distance  $d$  pour atteindre une nouvelle position d'équilibre (classique).

Que vaut  $d$  ?

Réponse :

2. Calculer le dipôle électrique  $\vec{p}$  associé au déplacement de la position moyenne (nouvelle position d'équilibre classique) sous l'effet du champ  $\vec{E}$ . En déduire la polarisabilité  $\alpha$  de l'atome (dans le plan Oxy), définie par

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}$$

Réponse :

3. Dans les calculs de cette question, on prendra :  $\omega_0 = 1 \times 10^{12}$  rad/s et  $\omega_1 = 2 \times 10^{14}$  rad/s.

On suppose que l'atome a été excité dans l'état de nombres quantiques (100, 100, 0). L'énergie vibrationnelle associée au mouvement dans le plan est alors du même ordre de grandeur que l'énergie de vibration associée au mouvement selon (Oz). On rappelle que les écarts types en position  $\Delta x$  et impulsion  $\Delta p$  pour un oscillateur harmonique linéaire (à 1 dimension) dans l'état  $|n\rangle$  vérifient  $\Delta x^2 = (n + \frac{1}{2}) \frac{\hbar}{m\omega}$  et  $\Delta p^2 = (n + \frac{1}{2}) m\hbar\omega$ . En évaluant l'action caractéristique associée à chacun des deux mouvements, pensez-vous que l'atome puisse être considéré comme un objet classique ou quantique ?

Réponse :

## 4 Formulaire

On donne les informations suivantes (toutes ne sont pas nécessairement utiles!!) :

- Masse de l'électron :  $m_e \approx 10^{-30} \text{ kg}$
- Masse du proton :  $m_p \approx 10^{-27} \text{ kg}$
- Masse du Soleil :  $M_\odot \approx 1,9891 \cdot 10^{30} \text{ kg}$
- Masse molaire de l'oxygène :  $A \approx 16 \text{ g/mol}$
- Masse molaire du carbone :  $A \approx 12 \text{ g/mol}$
- Masse molaire de l'or :  $A = 197 \text{ g/mol}$
- Nombre d'Avogadro (nombre d'atomes par mole) :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$
- Constante de Boltzmann :  $k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- Hauteur de la Tour Eiffel :  $h_{TE} = 324 \text{ m}$  (antenne comprise)
- Champ magnétique terrestre  $B \approx 47 \times 10^{-6} \text{ T}$
- Quelques rapports gyromagnétiques.
  - \* Electron :  $\gamma_e \approx -1,76 \times 10^{11} \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ ,
  - \* proton :  $\gamma_p \approx 267,5 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ ,
  - \* neutron :  $\gamma_n \approx 183 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ ,
  - \* deuton :  $\gamma_d \approx 41 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$
- Equation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi(r,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r,t) , \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r)$$

- Opérateur énergie cinétique :  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
- Opérateur création  $\hat{a}^\dagger = \frac{\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - i\sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p}}{\sqrt{2}}$  et  $\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$
- Opérateur annihilation  $\hat{a} = \frac{\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p}}{\sqrt{2}}$  et  $\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$
- Charge de l'électron :  $q_e = -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Constante de Planck :  $\hbar = h/(2\pi) \approx 10^{-34} \text{ J.s.}$
- Énergie cinétique de rotation d'un corps rigide de moment d'inertie  $I$  et de moment cinétique  $\vec{L}$  :  $E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I}$
- Relation entre moment magnétique et spin :  $\vec{\mu} = \gamma \vec{s}$  avec  $\gamma$ , le rapport gyromagnétique de la particule.
- Dipôle d'une distribution de charges ponctuelles :  $\vec{D} = \sum_i q_i \vec{r}_i$  si  $q_i$  est la charge en  $\vec{r}_i$
- Force,  $\vec{f}(\vec{r}, t)$ , dérivant d'un potentiel,  $V(\vec{r}, t)$  :  $\vec{f}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot V(\vec{r}, t)$
- La "fonction delta" aussi connue sous le nom de "Distribution de Dirac" est notée  $\delta(x)$  et définie sur  $\mathbb{R}$  de telle sorte que pour toute fonction d'essai continue en  $x = x_0$ ,  $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0)$ .
- On a aussi :  $\int_0^{+\infty} x^n \exp(-x) dx = n!$
- Et puis aussi :  $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\pi/\alpha}$