

Mécanique quantique – L3

Emmanuel Baudin – Zhihao Duan – Sylvain Nascimbène

Séance du 21 décembre 2018

TD 10 : Atomes et forces de Van der Waals

1 Structure des atomes polyélectroniques

On considère un atome polyélectronique de numéro atomique Z . Sa dynamique quantique est en première approximation décrite par le hamiltonien

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{\hat{r}_i} \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq Z} \frac{e^2}{\hat{r}_{ij}},$$

où \hat{p}_i est l'impulsion de l'électron i , \hat{r}_i sa position par rapport au noyau et $\hat{r}_{ij} = |\hat{r}_i - \hat{r}_j|$ la distance relative de deux électrons. On cherche dans ce qui suit à classer les états propres de \hat{H} selon leur symétrie.

1. On pose $\hat{L}_i = \hat{r}_i \wedge \hat{p}_i$ le moment cinétique de l'électron i .
 - (a) Quelles sont les valeurs propres possibles de $\hat{L}_{i,z}$ et \hat{L}_i^2 ? Préciser sans démonstration la forme générale des fonctions propres associées ainsi que leur parité.
 - (b) Soit $\hat{L} = \sum_i \hat{L}_i$ le moment cinétique total des électrons et on note ℓ et m_ℓ les nombres quantiques associés à \hat{L}^2 et \hat{L}_z . À l'aide de la question précédente, montrer que ℓ est forcément entier.
 - (c) Montrer sans calcul que \hat{H} et \hat{L} commutent.
 - (d) Que dire de la structure possible des états propres de \hat{H} ?
2. On note $\hat{\Pi}$ l'opérateur parité du système total.
 - (a) Montrer que $\hat{\Pi}$ et \hat{H} commutent.
 - (b) On note $\hat{d} = q_e \sum_i \hat{r}_i$ l'opérateur dipôle électrique de l'atome et on considère un état propre $|\psi\rangle$ commun à \hat{H} et $\hat{\Pi}$. Déduire de la question précédente la valeur moyenne de \hat{d} dans l'état $|\psi\rangle$.

2 Forces de Van der Waals

On considère à présent deux atomes A et B placés à une distance R l'un de l'autre, avec R grand devant la taille des deux atomes. On rappelle que le champ électrique créé au point \mathbf{r} par un dipôle électrique \mathbf{d} placé à l'origine a pour expression

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [3\mathbf{u}_r(\mathbf{d} \cdot \mathbf{u}_r) - \mathbf{d}],$$

avec $\mathbf{u}_r = \mathbf{r}/r$.

Soit \hat{H} le hamiltonien total du système. On pose $\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}_{AB}$, où $\hat{H}_{\alpha=A,B}$ désigne le hamiltonien de l'atome α seul et \hat{H}_{AB} désigne le hamiltonien d'interaction des deux atomes.

1. On pose \hat{d}_α le dipôle électrique de l'atome $\alpha = A, B$. Donner l'expression de \hat{H}_{AB} à l'approximation dipolaire.
2. Si l'on suppose les atomes suffisamment distants, on peut traiter \hat{H}_{AB} en perturbations de $\hat{H}_0 = \hat{H}_A + \hat{H}_B$.
 - (a) On note $|n\rangle_\alpha$ et $E_{n,\alpha}$ les états propres et les énergies propres de $\hat{H}_{\alpha=A,B}$ (on prend par convention $n = 0$ pour l'état fondamental). Donner le spectre et les états propres de \hat{H}_0 . Dans la suite on supposera les hamiltoniens \hat{H}_α non dégénérés.

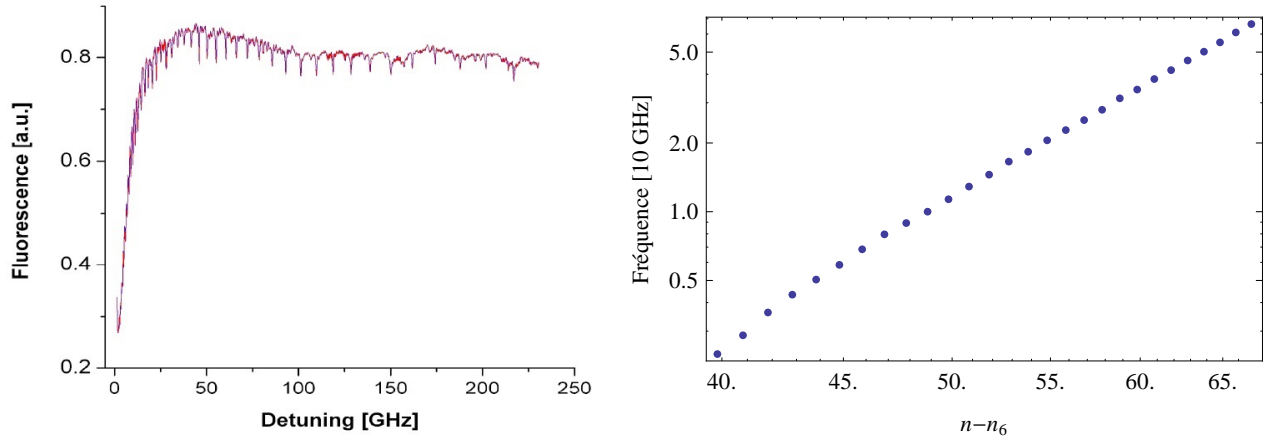


FIGURE 1 – Gauche : fluorescence du piège magnéto-optique en fonction du désaccord du faisceau sonde par rapport à la résonance atomique. Droite : Position des raies de photoassociation en échelle logarithmique.

- (b) On suppose que les deux atomes sont dans l'état fondamental $n = 0$. Donner l'expression formelle de la correction à l'ordre 1 de la théorie des perturbations. En utilisant la première partie, montrer que celle-ci vaut 0.
- (c) Rappeler l'expression formelle de la correction à l'ordre 2. En déduire que l'interaction entre deux atomes dans leur état fondamental est attractive à longue distance et varie comme $1/R^6$.
3. On suppose que les deux atomes sont de la même espèce et que l'atome A est initialement dans l'état fondamental et l'atome B est dans le premier état excité $n = 1$.
 - (a) Montrer que dans ce cas, on ne peut plus appliquer la théorie des perturbations non dégénérées. Quelle est la dimension de l'espace propre associé en l'absence de perturbation ?
 - (b) Écrire formellement la restriction de \hat{H}_{AB} au sous-espace non perturbé. En déduire que le potentiel d'interaction entre les deux atomes varie comme $1/R^3$.

3 Raies de photoassociation

On considère un ensemble d'atomes de potassium piégés et refroidis dans un piège magnéto-optique (PMO). On sonde le gaz à l'aide d'un faisceau laser auxiliaire dont on varie la longueur d'onde autour de la résonance atomique. Lorsque le désaccord du faisceau sonde est nul, un atome de potassium seul passe dans un état excité noté K^* . Lorsque l'on sonde la fluorescence émise par le nuage on obtient le graphe de la figure 1 gauche. Chaque résonance correspond à la formation d'une molécule KK^* assistée par la lumière. On reporte sur la figure de droite la position des résonances de photoassociation. On peut montrer que pour un potentiel en $1/R^\nu$ avec $\nu > 2$, l'énergie des états liés les moins profonds suit la loi $E_n \simeq -A_\nu(n - n_\nu)^{2\nu/(\nu-2)}$ (loi de Leroy et Bernstein dans laquelle n_ν est le nombre d'états liés du potentiel). Les observations expérimentales sont elles en accord avec cette loi ?