

Examen

Exercice 1 : Quenching de métastabilité

On considère un système physique dont l'espace des états est de dimension 2. On choisit comme base orthonormée, le système des deux états propres $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_s\rangle$ de l'hamiltonien H_0 , de valeurs propres E_i et E_s . L'état $|\psi_i\rangle$ est un état atomique instable pouvant retomber dans un niveau d'énergie plus basse par émission spontanée. Il possède une durée de vie τ_i (inverse du taux d'émission spontanée). Il est possible de tenir compte de l'instabilité du niveau en ajoutant un terme imaginaire $-i\hbar\Gamma$ à son énergie propre E_i , avec Γ réel positif. L'état $|\psi_s\rangle$ est stable et son énergie E_s sera prise égale à E_i .

1. A l'instant initial, $t = 0$, on prépare le système dans l'état $|\psi_i\rangle$.
 - (a) Exprimer le vecteur d'état à l'instant t en fonction de $|\psi_i\rangle$, E_i et Γ .
 - (b) Montrer que la probabilité $P_i(t)$ de trouver le système dans l'état $|\psi_i\rangle$ à l'instant t décroît exponentiellement et en déduire l'expression de Γ en fonction de τ_i .
2. On considère maintenant une perturbation $W_p = W(|\psi_i\rangle\langle\psi_s| + |\psi_s\rangle\langle\psi_i|)$ couplant les états $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_s\rangle$, avec W constante réelle.
 - (a) Ecrire la matrice représentant l'opérateur hamiltonien $H = H_0 + W_p$ des deux états couplés.
 - (b) Dans le régime $W \gg \hbar/\tau_i$ déterminer les valeurs propres de H .
 - (c) En déduire la durée de vie des états propres de H . Conclure.

L'état 2p de l'atome d'hydrogène est instable, il peut facilement passer à l'état 1s par émission spontanée d'un photon Lyman α avec une probabilité par unité de temps de $0.625 \cdot 10^9 \text{s}^{-1}$. L'état 2s est métastable, sa désexcitation nécessite l'émission de deux photons ce qui lui confère une durée de vie de l'ordre de la seconde et que l'on considèrera infinie.

3. Calculer la longueur d'onde de la radiation émise dans une transition 2p – 1s.

Lorsqu'un champ électrique statique uniforme $\mathbf{E} = \mathcal{E}_0 \mathbf{e}_u$ est appliqué dans la direction $\mathbf{e}_u$, il en résulte une perturbation $W_s = e \mathbf{E} \cdot \mathbf{X}$ couplant les états 2s et 2p, avec e la charge élémentaire. L'état 1s n'est pas modifié par la perturbation.

4. Quel(s) état(s) $|2p\rangle \equiv |21m\rangle$ se couple(nt) à l'état 2s si $\mathbf{e}_u = \mathbf{e}_y$?
5. Le champ électrique est orienté selon $\mathbf{e}_u = \mathbf{e}_z$, seul l'état $|210\rangle$ est couplé à l'état 2s.
 - (a) Justifier qu'au premier ordre en théorie des perturbations, la recherche des états propres modifiés par la perturbation W_s se réduit à la recherche des états propres de la matrice $\begin{pmatrix} 0 & \gamma \mathcal{E}_0 \\ \gamma \mathcal{E}_0 & 0 \end{pmatrix}$ représentant W_s dans la base $\{|210\rangle; |200\rangle\}$. Avec $\gamma = \langle 200 | eZ | 210 \rangle$.
 - (b) Exprimer les nouveaux vecteurs propres $|\Psi_{\pm}\rangle$ en fonction de $|210\rangle$ et $|200\rangle$.
 - (c) Le taux d'émission spontanée $w_{i \rightarrow n}$ dans une transition dipolaire électrique $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$ vaut $w_{i \rightarrow n} = 2\alpha \frac{\omega^3}{c^2} |\langle n | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{X} | i \rangle|^2$, avec α constante de structure fine, $\hbar\omega$ l'énergie de la transition, $\boldsymbol{\epsilon}$ la direction de polarisation. A l'aide de l'expression de $w_{i \rightarrow n}$ comparer les durées de vie $\tau_{\pm}$ des états $|\Psi_{\pm}\rangle$ à celles des états non perturbés $|210\rangle$ et $|200\rangle$. Conclure.
 - (d) Calculer la valeur numérique de $\tau_{\pm}$.

Exercice 2 : Béryllium

On considère un ion Be^{2+} composé d'un noyau de béryllium ($Z = 4$) et de deux électrons. On néglige la structure fine et on regarde le noyau comme infiniment massif.

1. Donner le hamiltonien dans l'espace des positions en unités atomiques.
2. Calculer l'énergie de l'état fondamental, dans l'approximation où la répulsion coulombienne $V_{\text{rép}}$ entre les électrons est négligée. Donner le résultat en unités atomiques ainsi qu'en eV.
3. Calculer la correction de l'énergie de l'état fondamental au premier ordre en théorie des perturbations, en traitant $V_{\text{rép}}$ comme une petite perturbation.

Indication :

$$\int d^3x \int d^3y \frac{e^{-c(|\vec{x}|+|\vec{y}|)}}{|\vec{x}-\vec{y}|} = \frac{20\pi^2}{c^5}.$$

4. On considère maintenant un état stationnaire excité, caractérisé par les nombres quantiques (n, l, m_l) des deux électrons dans l'approximation du champ central, qui sont donnés par $(1, 0, 0)$ et $(2, 0, 0)$. Soient ψ_{1s} et ψ_{2s} les fonctions d'onde à un électron correspondantes.
 - (a) Pourquoi est-ce que $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \equiv \psi_{1s}(\vec{x}_1)\psi_{2s}(\vec{x}_2)$ n'est pas acceptable comme fonction d'onde physique à deux électrons ?
 - (b) Écrire tous les états quantiques de $M_S = 0$ (où M_S est le nombre quantique magnétique du spin électronique total) en fonction de $\psi_{1s}(\vec{x}_i)$, de $\psi_{2s}(\vec{x}_i)$ et des vecteurs de spin $|+\rangle_i$ et $|-\rangle_i$ ($i = 1, 2$).
 - (c) Montrer comment ces mêmes états peuvent s'écrire comme combinaisons linéaires des déterminants de Slater.

Au lieu de l'ion Be^{2+} , on regarde maintenant l'atome neutre Be.

5. Donner la configuration électronique de l'état fondamental, ainsi que celle du premier état excité.
6. On souhaite calculer l'énergie de l'état fondamental avec la méthode de Hartree-Fock. Donner l'équation de Hartree-Fock pour la fonction d'onde de l'orbitale $(n, l, m_l, m_s) = (1, 0, 0, \frac{1}{2})$ et la simplifier autant que possible. (Il n'est ni demandé de la résoudre, ni de substituer des expressions explicites aux fonctions d'onde dont elle dépend.)

Formulaire :

$hc = 1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}$; énergie de Hartree $E_h = 27.2 \text{ eV}$.

Coordonnées sphériques : $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$, $z = r \cos \theta$.

Harmoniques sphériques : $Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$; $Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$; $Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$.

Fonctions d'onde des états stationnaires d'un atome hydrogénoïde de charge nucléaire Z : $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ avec $R_{10} = 2Z^{3/2}e^{-Zr}$; énergies : $E_n = -Z^2/(2n^2)$.

Potentiels de Hartree-Fock : $V_{d,\lambda}(\vec{x}) = \int d^3y \frac{|\psi_\lambda(\vec{y})|^2}{|\vec{x}-\vec{y}|}$, $\mathcal{V}_{\text{ex},\kappa\lambda}(\vec{x}, \vec{y}) = \delta_{m_s^{(\kappa)}, m_s^{(\lambda)}} \frac{\psi_\lambda(\vec{x})\psi_\lambda^*(\vec{y})}{|\vec{x}-\vec{y}|}$.