

Partiel (Bonus) – 3-7 avril 2023

Cet examen est un devoir-maison : afin de mieux tester vos connaissances, vous êtes encouragé.e.s à le travailler seul.e.s, mais aussi à vous servir de tout le matériel que vous le souhaitez, et notamment du matériel du cours et des TDs. Le sujet d'examen ne nécessite pas de données que vous ne puissiez trouver dans le cours et les TDs. Le temps que vous allez passer dans la préparation de votre copie est laissé à votre discrétion, mais idéalement il ne devrait pas dépasser les 3 heures.

1 Question courtes

Ces questions ne nécessitent que quelques lignes (voir une seule !) de calcul ou d'argument pour leur réponse.

Q1. Parmi ces niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène (en notation spectroscopique), indiquer ceux qui n'existent *pas* et pourquoi :

- a) $1D_{5/2}$ b) $3D_{5/2}$ c) $3D_{1/2}$ d) $4F_{9/2}$.

Solution: a) $1D_{5/2}$ puisque $n = 1$ et $l = 2 > n - 1$; c) $3D_{1/2}$ puisque $j = 1/2 < |l - 1/2| = 3/2$; et d) $4F_{9/2}$ puisque $j = 9/2 > l + 1/2 = 7/2$.

Q2. Parmi ces transitions entre niveaux (existants !) de l'atome d'hydrogène, indiquer celles qui sont *interdites* dans l'approximation de dipole, et pourquoi :

- a) $1S_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}$ b) $1S_{1/2} \rightarrow 3D_{3/2}$ c) $2S_{1/2} \rightarrow 3D_{3/2}$ d) $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$

Solution: a) $1S_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}$ puisque $\Delta l = 0$; b) $1S_{1/2} \rightarrow 3D_{3/2}$ puisque $\Delta l = 2$; c) $2S_{1/2} \rightarrow 3D_{3/2}$ pour la même raison.

Q3. On mesure la composante F^z du moment cinétique total $F = F_1 + F_2$ de deux atomes d'hydrogène, et on trouve $m_F = 1$. Pourriez-vous indiquer deux états propres (en structure hyperfine $nL_j|F, M_F\rangle$ – un pour chaque atome) compatibles avec ce résultat ? Est-ce que l'état fondamental pour les deux atomes est compatible avec ce résultat ?

Solution: L'état fondamental de H est $1S_{1/2}|F = 0, M_F = 0\rangle$, donc $F^z = 0$ est le seul résultat possible si les deux atomes sont dans le fondamental. Pour mesurer $F^z = 1$ on pourrait avoir les atomes en $1S_{1/2}|F = 0, M_F = 0\rangle$ et $1S_{1/2}|F = 1, M_F = 1\rangle$, ou encore $1S_{1/2}|F = 1, M_F = 1\rangle$ pour les deux, etc.

Q4. Quelle est l'origine physique du terme de Darwin qui contribue à la structure fine de l'atome d'hydrogène ?

Solution: C'est le fait que l'électron ne peut pas être localisé sur une distance Δx inférieure à la longueur d'onde de Compton $\lambda_c = \hbar/(mc)$ si son incertitude sur l'impulsion doit être compatible avec la relativité, à savoir $\Delta p \approx \hbar/\Delta x < mc$.

Q5. La seconde est définie à partir de la fréquence de transition entre deux états hyperfins avec $F = 3$ et $F = 4$ dans l'état fondamental de l'atome de ^{133}Cs . Imaginant que le ^{133}Cs est un atome à un électron comme l'H (ce qui est vrai en bonne approximation), déterminer la longueur I du spin nucléaire.

Solution: Puisque $j = 1/2$ dans l'état fondamental d'un atome à un électron, et que $F = I - 1/2, I + 1/2$, on conclut que $I - 1/2 = 3$ et donc $I = 7/2$.

- Q6.** La distance moyenne de l'électron du noyau dans une orbitale de l'atome d'hydrogène va comme $d \sim n^2 a_0 / Z$ (en imaginant un noyau qui contient Z charges élémentaires positives). Si on néglige complètement les interactions entre électrons, et sachant que deux électrons ne peuvent occuper que doublement une orbitale, ordonner ces atomes par ordre croissant de taille : H, He, Li, Be.

Solution: On a que H : $n = Z = 1$, donc $d \sim a_0$; He : $n = 1, Z = 2$ donc $d \sim a_0/2$, Li : $n = 2, Z = 3$ donc $d \sim 4a_0/3$ et Be : $n = 2, Z = 4$ donc $d \sim a_0$. Donc on conclut que l'ordre de taille (de la plus faible à la plus grande) est 1) He, 2) H, Be (ex-aequo), 3) Li.

- Q7.** Pourquoi le décalage de Lamb entre niveaux nS_j et nP_j pousse les orbitales S à une énergie plus élevée que celle des orbitales P ?

Solution: C'est parce que il est associé avec un mouvement résiduel de l'électron du à l'interaction avec le vide du champ e.m., qui agrandit légèrement la taille effective des orbitales. Dans les orbitales nS_j l'électron peut s'approcher bien plus du noyau que dans les orbitales nP_j , et donc l'effet d'étalement des orbitales sur l'énergie est plus important.

- Q8.** Considérons l'élément de matrice de l'opérateur p_x entre deux états propres de H (structure principale), $|nlm\rangle$ et $|n'l'm'\rangle$: $\langle n'l'm'|p_x|nlm\rangle$. Donner les valeurs possibles de $\Delta n = n' - n$, $\Delta l = l' - l$ et $\Delta m = m' - m$ pour lesquelles cet élément de matrice est non-nul.

Solution: On a que $\langle n'l'm'|p_x|nlm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle n'l'm'|(p_1 + p_{-1})|nlm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle n'l'm' || p || nl \rangle \left(C_{m1;l'm'}^{1l} + C_{m,-1;l'm'}^{1l} \right)$, d'où $\Delta n =$ quelconque, $\Delta l = 0, \pm 1$, et $\Delta m = \pm 1$.

- Q9.** Soient $|nlS; jm_j\rangle$ les états propres de l'atome de H en structure fine, et \mathbf{L} et \mathbf{S} les moments cinétiques orbitaire et de spin de l'électron. Calculer l'élément de matrice :

$$\langle n'l'S; j'm'_j | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | nlS; jm_j \rangle. \quad (1)$$

Solution: $\langle n'l'S; j'm'_j | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | nlS; jm_j \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - S(S+1)]$.

- Q10.** Un atome de H décroît de l'état $2P_{1/2} |F=1, m_F=0\rangle$ à l'état $2S_{1/2} |F=1, m_F=q\rangle$ avec $q = 0, \pm 1$. Indiquer la polarisation du photon émis dans les trois cas.

Solution: $q = 0$: polarisation linéaire ; $q = -1$ polarisation circulaire droitère ; $q = 1$ polarisation circulaire gaucheère.

2 Problème : Transition de quadrupole électrique

On a vu en cours que le Hamiltonien d'interaction entre un atome d'hydrogène et un champ électromagnétique décrit à travers du potentiel vecteur \mathbf{A} s'écrit comme

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (2)$$

(en négligeant le terme d'ordre A^2). On considérera dans la suite une onde plane monochromatique avec un vecteur d'onde \mathbf{k} et une polarisation $\boldsymbol{\epsilon}$, dont le potentiel vecteur est donné par

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{A_0}{2} \left(\boldsymbol{\epsilon} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{c.c.} \right). \quad (3)$$

Le champ électrique associé à ce potentiel vecteur vaut

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{c.c.} \right) \quad (4)$$

avec $\mathbf{E}_0 = i\omega A_0 \boldsymbol{\epsilon}$.

Dans la suite, nous allons nous intéresser à une transition entre deux états atomiques $|a\rangle$ et $|b\rangle$ d'énergie E_a et E_b respectivement, telle que $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar \approx \omega$. Le taux de transition par unité de temps (par la règle d'or de Fermi) est donné par

$$\Gamma_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{ba}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba}) . \quad (5)$$

avec

$$M_{ba} = \frac{eA_0}{2m} \langle b | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | a \rangle .$$

2.1

Dans la jauge de Coulomb, $\mathbf{k} \perp \boldsymbol{\epsilon}$. Conclure alors que $[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}, \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}] = 0$, et que $[e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}] = 0$.

Solution: Puisque $[r_\alpha, p_\beta] = 0$ si $\alpha \neq \beta$ ($\alpha, \beta = x, y, z$); donc, comme $\mathbf{k} \perp \boldsymbol{\epsilon}$, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ et $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}$ contiennent des composantes orthogonales des vecteurs position et impulsion. Si deux opérateurs commutent, toutes fonctions de deux opérateurs commutent aussi.

2.2

Nous allons imaginer que $\langle b | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | a \rangle = 0$ – transition interdite dans l'approximation de dipole. Cela implique de considérer le développement de $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ à l'ordre 1 en $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ et de s'intéresser à l'élément de matrice

$$C_{ab} = \langle b | (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) | a \rangle . \quad (6)$$

En utilisant la formule

$$(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{a} \cdot \mathbf{d}) \quad (7)$$

montrer que

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) = \frac{1}{2} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) + (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})] + (\text{terme extra}) \quad (8)$$

où le terme extra est à déterminer.

Solution: Il suit de la formule avec $\mathbf{a} = \mathbf{k}$, $\mathbf{b} = \boldsymbol{\epsilon}$, $\mathbf{c} = \mathbf{r}$ et $\mathbf{d} = \mathbf{p}$. Le terme extra est $\frac{1}{2}(\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{L}$.

2.3

Dans la suite on va négliger le terme extra (associé au dipole magnétique de l'atome), en imaginant qu'il donne un élément de matrice nul pour les deux états d'intérêt. En utilisant le fait que

$$\mathbf{p} = \frac{m}{i\hbar} [\mathbf{r}, H_0] \quad (9)$$

où H_0 est le Hamiltonien imperturbé tel que $H_0|a\rangle = E_a|a\rangle$ et $H_0|b\rangle = E_b|b\rangle$, conclure que

$$C_{ab} = \frac{im\omega_{ba}}{2} \langle b | (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}) | a \rangle . \quad (10)$$

2.4

L'opérateur $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r})$ est un exemple d'élément d'un opérateur *tensoriel*. Si on introduit l'opérateur de quadrupole électrique

$$Q_{\alpha\beta} = r_\alpha r_\beta - \frac{1}{3} r^2 \delta_{\alpha\beta} \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (11)$$

écrire $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r})$ et donc $\Gamma_{a \rightarrow b}$ en terme de Q .

Solution: $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}) = \mathbf{k}^T Q \boldsymbol{\epsilon}$. $\Gamma_{b \rightarrow a} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{eE_0}{4} \right)^2 |\mathbf{k}^T \langle b | Q | a \rangle \boldsymbol{\epsilon}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba})$

2.5

Dans la suite on choisira $\mathbf{k} = k\mathbf{e}_z$, où \mathbf{e}_z définit l'axe de quantification pour l'atome. On s'intéresse alors aux deux polarisations $\boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{u}_{\pm 1} = \mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y / \sqrt{2}$, et donc aux deux cas $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}) = kr_0 r_{\pm 1}$, où $r_0 = z$ et $r_{\pm 1} = (x \pm iy) / \sqrt{2}$.

En exprimant les positions r_q ($q = 0, \pm 1$) en coordonnées polaires, montrer que

$$r_q = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \mathcal{Y}_{1q}(\theta, \phi) \quad (12)$$

où $\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$ est une harmonique sphérique.

Solution: Puisque $\mathcal{Y}_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$, $\mathcal{Y}_{1\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi}$ et $r_0 = r \cos\theta$, $r_{\pm 1} = \frac{r}{\sqrt{2}} \sin\theta e^{\pm i\phi}$, on a immédiatement le résultat.

2.6

En prenant pour a et b deux états imperturbés de l'atome d'hydrogène (structure principale), $|a\rangle = |nlm\rangle$ et $|b\rangle = |n'l'm'\rangle$, écrire l'élément de matrice $\langle n'l'm' | r_q | nlm \rangle$ en forme d'intégrale en coordonnées sphériques ne faisant apparaître que des harmoniques sphériques pour la partie angulaire.

Solution:

$$\langle n'l'm' | r_q | nlm \rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int dr r^3 \mathcal{R}_{nl}(r) \mathcal{R}_{n'l'}(r) \int d\Omega \mathcal{Y}_{l'm'}^* \mathcal{Y}_{1q} \mathcal{Y}_{lm}$$

2.7

En rappelant la propriété de parité des harmoniques sphériques sous inversion de l'espace, conclure que aucun état propre de l'atome de H ne peut posséder un moment de dipole non nul, à savoir $\langle nlm | r_q | nlm \rangle = 0$ pour tout q .

Solution: $\mathcal{Y}_{l'm'}^* \mathcal{Y}_{1q} \mathcal{Y}_{lm}$ a la parité $(-1)^{l+l'+1}$. Si $l = l'$, la parité de ce produit est nécessairement impaire, et donc l'intégrale s'annule.

2.8

Ecrire l'élément de matrice $\langle n'l'm' | r_0 r_q | nlm \rangle$ comme intégrale en coordonnées sphériques ne faisant apparaître que des harmoniques sphériques pour la partie angulaire (même chose qu'à la question 2.6). En utilisant la forme explicite des harmoniques sphériques, conclure que cette intégrale s'annule pour $q = \pm 1$ si $n'l'm' = nlm$.

Solution:

$$\langle n'l'm'|r_0 r_q|nlm\rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int dr r^4 \mathcal{R}_{nl}(r) \mathcal{R}_{n'l'}(r) \int d\Omega \mathcal{Y}_{l'm'}^* \mathcal{Y}_{10} \mathcal{Y}_{1q} \mathcal{Y}_{lm}$$

L'intégrale angulaire s'écrit comme

$$\int d\Omega \mathcal{Y}_{l'm'}^* \mathcal{Y}_{10} \mathcal{Y}_{1q} \mathcal{Y}_{lm} = \int d\theta \sin\theta \Theta_{l'm'}(\theta) \Theta_{10}(\theta) \Theta_{1q}(\theta) \Theta_{lm} \int d\phi e^{i(-m'+q+m)\phi}$$

et l'intégrale en ϕ est non-nul seulement si $\Delta m = q$. Pour $m = m'$ cette condition n'est pas remplie, puisque $q = \pm 1$, et donc l'intégrale est nulle si $n'l'm' = nlm$.

2.9

Dans le cas $n'l'm' \neq nlm$, déterminer les conditions sur $\Delta l = l' - l$ et $\Delta m = m' - m$ pour que l'intégrale ne s'annule pas (\rightarrow règles de sélection de quadrupole électrique).

Solution: $\Delta m = q$ comme vu avant. La parité de $\mathcal{Y}_{l'm'}^* \mathcal{Y}_{10} \mathcal{Y}_{1q} \mathcal{Y}_{lm}$ est $(-1)^{l+l'+2}$, et donc on doit avoir $l + l' =$ pair. Cela implique $\Delta l = 0, \pm 2, \pm 4$ (différences entre nombres pairs).

N.B. en fait les transitions de $|\Delta l| > 2$ sont interdites – c'est la conséquence du théorème de Wigner-Eckart pour des opérateurs tensoriels, que nous n'avons pas abordé en cours.

2.10

Proposer une estimation de l'expression pour $\Gamma_{b \rightarrow a}^{(\text{quad})}$ pour une transition de quadrupole électrique, et de $\Gamma_{b \rightarrow a}^{(\text{dip})}$ pour une transition de dipole électrique, en termes des quantités \hbar, E_0, e, a_0 (le rayon de Bohr) et k . Evaluer le rapport $\Gamma_{b \rightarrow a}^{(\text{quad})} / \Gamma_{b \rightarrow a}^{(\text{dip})}$ et l'estimer pour une transition avec $\lambda = 500$ nm.

Solution:

$$\Gamma_{b \rightarrow a}^{(\text{dip})} \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{eE_0}{2} \right)^2 a_0^2 \delta(\omega - \omega_{ab})$$

$$\Gamma_{b \rightarrow a}^{(\text{quad})} \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{eE_0}{2} \right)^2 k^2 a_0^4 \delta(\omega - \omega_{ab})$$

$$\Gamma_{b \rightarrow a}^{(\text{dip})} / \Gamma_{b \rightarrow a}^{(\text{quad})} \approx (ka_0)^2 = [2\pi / (5 \cdot 10^{-7}) * 0.5 * 10^{-10}]^2 \approx 4 * 10^{-7}$$

2.11 (Question bonus)

Combien de photons sont émis par l'atome dans une transition de quadrupole électrique? Et comment comprendre que L^2 peut varier à la transition?

Solution: Même si Δl peut prendre des valeurs ± 2 , la transition est toujours accompagnée par l'émission d'un seul photon – d'ailleurs, $\Delta m = 0, \pm 1$, donc l'atome ne perd au plus qu'un quantum de moment angulaire, qui part avec le photon émis. En fait la variation Δl ne "compte" pas le nombre de photons émis; elle témoigne simplement du fait que l'opérateur de quadrupole électrique (tout comme celui de dipole) ne commute pas avec l'opérateur L^2 .