



## PHS3104 - Mécanique quantique II

### Devoir #5 – Automne 2013

(à remettre le 25 novembre au début du cours)

#### 5.1 Méthode variationnelle appliquée au puits de potentiel infini

On considère l'exemple de la particule de masse  $m$  dans un puits de potentiel infini en 1D de largeur  $l$ . Dans l'exemple 1, p. 9.5, dans les notes de cours, nous avons utilisé la variationnelle avec la fonction d'essai  $(xl-x^2)$ , avec pour résultat que l'énergie estimée est de 1.3% plus élevée que l'énergie réelle. Vérifier si on peut améliorer notre estimé avec la fonction d'essai  $(xl-x^2)(xl-\alpha x^2)$ , où  $\alpha$  est un paramètre ajustable.

#### Solution 5.1

- i) **Calcul de l'énergie :**  
L'énergie du système est définie par

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

En réexprimant la fonction d'essai comme  $x^2(l-x)(l-\alpha x)$ , nous avons

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \frac{-\hbar^2}{2m} \int_0^l x^2(l-x)(l-\alpha x) \frac{d^2}{dx^2} x^2(l-x)(l-\alpha x) dx \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} \int_0^l 2x^2(l-x)^2(l-\alpha x)^2 - 4x^3(l-x)(l-\alpha x)^2 - 4\alpha x^3(l-x)^2(l-\alpha x) + 2\alpha x^4(l-x)(l-\alpha x) dx \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{-3}{35} \alpha^2 + \frac{1}{5} \alpha - \frac{2}{15} \right) l^7 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \int_0^l (x^2(l-x)(l-\alpha x))^2 dx \\ &= \left( \frac{1}{252} \alpha^2 - \frac{1}{84} \alpha + \frac{1}{105} \right) l^9. \end{aligned}$$

L'énergie du système s'exprime donc par

$$E = \frac{-\hbar^2}{2ml^2} \frac{\left( \frac{-3}{35} \alpha^2 + \frac{1}{5} \alpha - \frac{2}{15} \right)}{\left( \frac{1}{252} \alpha^2 - \frac{1}{84} \alpha + \frac{1}{105} \right)}.$$

ii) **Minimisation de l'énergie :**

Le paramètre  $\alpha$  est ensuite déterminé en minimisant l'énergie, telle que

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \frac{-\hbar^2 \left(\frac{-6}{35}\alpha + \frac{1}{5}\right) \left(\frac{1}{252}\alpha^2 - \frac{1}{84}\alpha + \frac{1}{105}\right) - \left(\frac{2}{252}\alpha - \frac{1}{84}\right) \left(\frac{-3}{35}\alpha^2 + \frac{1}{5}\alpha - \frac{2}{15}\right)}{\left(\frac{1}{252}\alpha^2 - \frac{1}{84}\alpha + \frac{1}{105}\right)^2} = 0.$$

Cette équation est satisfaite uniquement lorsque le numérateur est nul, de sorte que le système à résoudre pour déterminer  $\alpha$  se simplifie sous la forme

$$\begin{aligned} & \left(\frac{-6}{35}\alpha + \frac{1}{5}\right) \left(\frac{1}{252}\alpha^2 - \frac{1}{84}\alpha + \frac{1}{105}\right) - \left(\frac{2}{252}\alpha - \frac{1}{84}\right) \left(\frac{-3}{35}\alpha^2 + \frac{1}{5}\alpha - \frac{2}{15}\right) \\ &= \frac{1}{4410}\alpha^2 - \frac{19}{33075}\alpha + \frac{1}{3150} = 0. \end{aligned}$$

En mettant le tout sous un dénominateur commun, l'expression s'exprime comme

$$\frac{1}{66150}(15\alpha^2 - 38\alpha + 21) = 0.$$

Les extrémums de l'énergie par rapport à  $\alpha$  satisfont donc l'équation quadratique

$$15\alpha^2 - 38\alpha + 21 = 0$$

dont les racines sont  $\alpha = \frac{19}{15} \pm \frac{\sqrt{46}}{15}$ .

iii) **Estimé de l'énergie minimale :**

L'énergie est minimisée pour  $\alpha = \frac{19}{15} - \frac{\sqrt{46}}{15}$  (test de la dérivée seconde  $\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha^2} > 0$ ), ce qui se traduit à une énergie du système

$$E = \frac{-\hbar^2}{2ml^2} \left( \frac{4}{5}(-41 + 4\sqrt{46}) \right) = 5.55 \frac{\hbar^2}{ml^2}.$$

Or, cette énergie étant plus grande que l'énergie calculée avec la fonction d'essai  $(x - x^2)$ , l'estimation de l'énergie du niveau fondamental n'a donc pas été améliorée.

5.2 **Effet Stark**

L'effet Stark est lié au déplacement des niveaux d'énergie d'un atome soumis à un champ électrique statique. On considère l'effet du champ sur le premier niveau excité de l'atome d'H, qui est quatre fois dégénéré (on néglige le spin). Les orbitales atomiques 2s et 2p de l'atome d'H (désignés par  $|nlm\rangle$ ) forment donc une base du sous-espace dégénéré dont les vecteurs sont :



$$\{|1\rangle = |200\rangle, |2\rangle = |211\rangle, |3\rangle = |210\rangle, |4\rangle = |21-1\rangle\}.$$

Dans cette base, les éléments de matrice  $\langle nlm|\hat{H}'|n'l'm'\rangle$  de la perturbation  $\hat{H}' = |e|E_0 r \cos\theta$  sont tous nuls, sauf lorsque  $m = m'$ .

- Calculer les corrections sur les niveaux d'énergie à l'aide de la théorie des perturbations stationnaires (cas dégénéré).
- Déterminer l'état (perturbé) de plus faible énergie en termes des vecteurs de la base initiale.
- Déterminer le dipôle électrique pour cet état.

### Solution 5.2

- Selon l'énoncé, dans la base des orbitales 2s et 2p de l'atome d'H, les seuls éléments non nuls de la matrice de perturbation  $\hat{H}'$ , sont

$$H_{13} = \langle 1|\hat{H}'|3\rangle = H_{31}.$$

Calcul de l'élément de matrice. En se référant aux tableaux 4.3 et 4.7 de Griffiths, la base considérée s'exprime à l'aide des orbitales dans la représentation de Schrödinger :

$$|1\rangle = |200\rangle = R_{20}Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}a^{-3/2}\left(1 - \frac{r}{2a}\right)e^{-r/2a}\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

$$|3\rangle = |210\rangle = R_{21}Y_1^0 = \frac{1}{\sqrt{24}}a^{-3/2}\frac{r}{a}e^{-r/2a}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta.$$

Le calcul de  $H_{13}$  est

$$\begin{aligned}\langle 1|\hat{H}'|3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{48}}a^{-4}\left(\frac{3}{16\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}}|e|E_0 \int \left(1 - \frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}r\cos\theta re^{-\frac{r}{2a}}\cos\theta d^3r \\ &= \frac{|e|E_0}{16\pi a^4} \int \left(1 - \frac{r}{2a}\right)e^{-r/a}r^2\cos^2\theta r^2\sin\theta d\theta d\varphi dr.\end{aligned}$$

Note : en coordonnées sphériques  $d^3r = r^2\sin\theta d\theta d\varphi dr$ . Nous aurons donc

$$\begin{aligned}\langle 1|\hat{H}'|3\rangle &= \frac{|e|E_0}{16\pi a^4} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^\infty r^4 \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/a} dr \\ &= \frac{|e|E_0}{8a^4} \int_{-1}^1 u^2 du \left( \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{r}{a}} dr - \frac{1}{2a} \int_0^\infty r^5 e^{-\frac{r}{a}} dr \right) \\ &= \frac{|e|E_0}{12a^4} \left( I(n=4, z=1) - \frac{1}{2a} I(n=5, z=1) \right) \\ &= \frac{|e|E_0}{12a^4} \left( 4! a^5 - \frac{1}{2a} 5! a^6 \right) = -3|e|E_0 a.\end{aligned}$$



(on a utilisé les trucs vus en classe pour la solution des intégrales...). Donc :

$$\langle 1|\hat{H}'|3\rangle = -3a|e|E_0.$$

Les autres éléments de matrice

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \langle i|\hat{H}'|j\rangle = \langle nlm|\hat{H}'|n'l'm'\rangle \\ &= \int (R_{nl}Y_l^m)^* |e|E_0 r \cos\theta (R_{n'l'}Y_{l'}^{m'}) d^3r. \end{aligned}$$

étant nuls (v. énoncé), la matrice de perturbation ainsi obtenue est

$$\hat{H}' = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -\Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

avec  $\Delta = 3a|e|E_0$ . La correction sur les niveaux d'énergie est obtenue en calculant les valeurs propres du système, d'où

$$E = \{0, 0, -\Delta, \Delta\}.$$

- b) Dans la base des orbitales 2s et 2p de l'atome d'H, l'état de plus faible énergie peut s'exprimer comme

$$|\psi\rangle = a|1\rangle + b|2\rangle + c|3\rangle + d|4\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix}.$$

L'énergie la plus faible est celle dont  $E = -\Delta$ , de sorte que

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -\Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = -\Delta \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix}.$$

Nous trouvons ici  $a = c$  et  $b = d = 0$ , d'où nous exprimons l'état comme

$$|\psi\rangle = \alpha^2|1\rangle + \beta^2|3\rangle,$$

avec  $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ . Une solution valable, peut se réexprimer selon

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle + |210\rangle).$$

- c) Un dipôle électrique  $\mathbf{P}$  est défini par le déplacement  $\mathbf{d}$  produit entre une charge positive ( $+|e|$ ) et une charge négative ( $-|e|$ ), tel que

$$\mathbf{p} = |e|\mathbf{d}.$$

Or la perturbation est justement exprimée en terme du dipôle

$$\langle H' \rangle = \langle -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} \rangle = \langle \psi | -qr \cos\theta E_0 | \psi \rangle.$$

Le dipôle électrique de l'état est alors déterminé en calculant la valeur moyenne de l'Hamiltonien de perturbation,

$$\langle \hat{H}' \rangle = |e|E_0 \langle \psi | r \cos\theta | \psi \rangle$$



$$= 3a|e\rangle E_0 \equiv pE_0,$$

d'où  $p = 3|e\rangle a$ .

### 5.3 Oscillateur harmonique

Un oscillateur harmonique unidimensionnel est caractérisé par l'hamiltonien (non perturbé)\*

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2}$$

Le système subit une perturbation linéaire :

$$\hat{H}' = c k x,$$

où  $c$  est une constante. On peut montrer que les éléments de matrice de l'opérateur  $x$  sont :

$$\langle m|x|n\rangle = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2} \left(\frac{n+1}{2}\right)^{1/2} \delta_{m,n+1}.$$

Calculer les corrections jusqu'au deuxième ordre de l'énergie du niveau fondamental par la méthode des perturbations stationnaires.

\* Rappel : Les fonctions propres (orthogonales et normalisées) et les énergies propres sont données (représentation de Schrödinger) :

$$y_n(x) = \frac{e^{-x^2/2a^2}}{\sqrt{2^n n! a \sqrt{\rho}}} \underbrace{\left( (-1)^n a^n e^{x^2/a^2} \frac{d^n}{dx^n} \left( e^{-x^2/a^2} \right) \right)}_{H_n(x/a)}, \quad E_n = \underbrace{\frac{\hbar}{2m}}_c n + \frac{1}{2} \hbar \omega, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad a = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

#### Solution 5.3

La correction de l'énergie au premier ordre du niveau fondamental ( $\psi_0$ ) s'obtient par

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \psi_0^0 | \hat{H}' | \psi_0^0 \rangle \\ &= \langle 0 | c k x | 0 \rangle \\ &= 0 \end{aligned}$$

car  $\delta_{0,0+1} = 0$ .

La correction de l'énergie au deuxième ordre s'en déduit, quant à elle, selon

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}.$$

Or, puisque l'on souhaite déterminer la correction du niveau fondamental ( $n = 0$ ),



$$E_0^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \psi_m^0 | c k x | \psi_0^0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_m^0},$$

qui sera différent de zéro si et seulement si,  $\delta_{m,0+1} \neq 0$ , ce qui implique  $m = 1$  et

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &= \frac{|\langle \psi_1^0 | c k x | \psi_0^0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_1^0} \\ &= c^2 k^2 \frac{|\langle 1 | x | 0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_1^0} \\ &= -\frac{c^2 k^2}{2m\omega^2}. \end{aligned}$$

La correction de l'énergie du niveau fondamental est donc, après simplification

$$E_0^{(2)} = -\frac{c^2 k}{2}.$$