

L'évolution temporelle

1) L'opérateur d'évolution

Considérations générales

$(\psi(t_1), \psi(t_2)) \in \mathcal{H}^1$ (deux vecteurs d'état)

Le théorème de Wigner implique que l'évolution dans le temps est décrit par un opérateur unitaire d'évolution U tel que : $\psi(t_2) = U(t_2, t_1) \cdot \psi(t_1)$

Système isolé

On a invariance par translation temporelle, donc $U(t_2, t_1) = U(t_2 + T, t_1 + T)$ quelque soit T , d'où $U(t_2, t_1) = U(t_2 - t_1, 0)$. On notera $U(t_2 - t_1, 0) = U(t_2 - t_1)$

Propriétés

On a les propriétés suivantes

$$- U^{-1}(t) = U^\dagger(t) = U(-t)$$

$$- U(t') \cdot U(t) = U(t + t')$$

$$- U(0) = I$$

Le générateur infinitésimal d'évolution.

$U(t)$ opérateur d'évolution se met sous la forme : $U(t) = \exp(iA(t))$ car U est unitaire et A hermitique.

on utilise les propriétés précédentes, et on trouve : $U(t) = \exp(-i\Omega t)$
 Ω est appelé le générateur infinitésimal d'évolution.
 Ω est hermitique et indépendant du temps.

2) L'hamiltonien

Identification physique. Les états stationnaires

u_k : vecteurs propres de Ω ; ω_k : valeurs propres de Ω .

ou a $\Omega^m u_k = \omega_k^m u_k$, en particulier pour $m=1$: $\Omega u_k = \omega_k \cdot u_k$

Nous avons : $\psi(t_2) = \exp(-i\omega_k(t_2 - t_1)) u_k$ ($\psi(t_1) = u_k$)

$\psi(t_2)$ décrit le même état que $\psi(t_1)$, donc les u_k sont les états stationnaires du système, qui sont également des états propres de l'énergie avec $E_k = \hbar\omega_k$

On définit l'opérateur hamiltonien H : $H = \hbar \Omega$

H est l'énergie du système (au sens où les grandeurs physique sont représentées par des valeurs propres)

Nous aurons donc : $U(t) = \exp(-i \frac{Ht}{\hbar})$

ou prendra $\hbar=1$ d'où : $U(t) = \exp(-i Ht)$

Evolution d'un état quelconque

- Point de vue global

on a : $\psi(t) = U(t) \cdot \psi(0)$

$\{u_k\}$: base orthogonale des valeurs propres de $H \Rightarrow \psi(t) = \sum_k c_k(t) \cdot u_k$

Nous aurons : $\psi(0) = \sum_k c_k(0) \cdot u_k$ et $\psi(t) = \sum_k e^{-i\omega_k t} c_k(0) u_k$

Remarque : on a l'amplitude de transition : $\langle \omega, \psi(t) \rangle = \sum_k e^{-i\omega_k t} c_k(0) \langle \omega, u_k \rangle$

$\Rightarrow \langle \omega, \psi(t) \rangle = \sum_k e^{-i\omega_k t} \langle \omega, u_k \rangle \langle u_k, \psi(0) \rangle$

$\Rightarrow \langle \omega, \psi(t) \rangle = \sum_k e^{-i\omega_k t} \langle \omega | u_k \rangle \langle u_k | \psi(0) \rangle$

- Point de vue local

on définit la dérivée du vecteur ψ par rapport au temps t , à l'instant t

par : $\left. \frac{d\psi}{dt} \right|_t = -i \Omega \cdot \psi(t)$ c'est à dire avec $H = \hbar \Omega$ et $\hbar=1$: $i \left. \frac{d\psi}{dt} \right|_t = H\psi$

cette dernière équation est l'équation de Schrödinger abstraite ou équation différentielle d'évolution.

ou a $\psi(t) = \sum_k c_k(t) \cdot u_k \Rightarrow i \sum_k \frac{dc_k(t)}{dt} u_k = \sum_p c_p(t) H u_p \Rightarrow i \frac{dc_k(t)}{dt} = \sum_p H_{kp} c_p(t)$

ou prend une base stationnaire, la matrice H sera diagonale, d'où : $H_{kp} = E_k \delta_{kp}$

et $i \frac{dc_k(t)}{dt} = E_k c_k \Rightarrow c_k(t) = e^{-iE_k t} c_k(0) \Rightarrow \psi(t) = \sum_k e^{-iE_k t} c_k(0) u_k$

3) L'évolution des grandeurs

. $A(t)$: opérateur hermitique.

. Valeur moyenne de $A(t)$: $\langle A(t) \rangle_{\psi(t)} = \langle \psi(t), A(t) \cdot \psi(t) \rangle$

. Taux d'évolution temporelle de A : $\dot{A} = \frac{\partial A}{\partial t} + i [H, A]$

ou aura donc $\frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle_{\psi(t)} = \langle \dot{A}(t) \rangle_{\psi(t)}$

. Si A ne dépend pas du temps alors : $\dot{A} = i [H, A]$

Systèmes d'atome fini

I Exemples. Modèles simples (simplistes)

En général, l'espace de Hilbert H est de dimensions infinies mais pour beaucoup d'applications on peut projeter H sur un sous-espace de dimensions finies, et considérer les restrictions des opérateurs (en particulier de H) à ce sous-espace.

1) L'ion moléculaire H_2^+ (2 protons et 1 électron)

→ 1 proton + 1 électron → 1 atome d'Hydrogène → Etats stationnaires

u_0, u_1, \dots et E_0, E_1, \dots

→ 2 protons + 1 électron → Etats stationnaires:

$u_0(A), u_1(A), \dots$

$u_0(B), u_1(B), \dots$

E_0, E_1, \dots

E_0, E_1, \dots

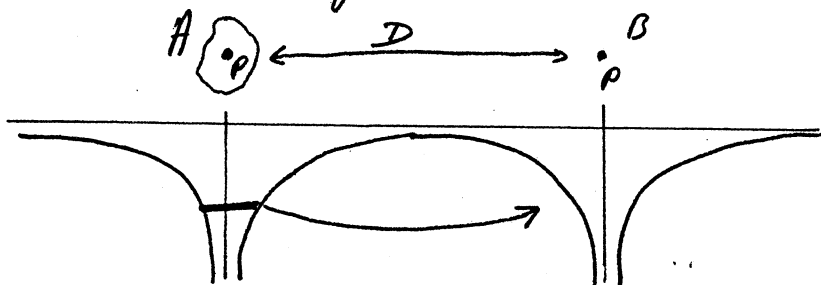
avec dégénérescence d'ordre 2

Hamiltonien :

$$H = \begin{pmatrix} u_0(A) & u_0(B) & u_1(A) & u_1(B) & \dots \\ E_0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & E_0 & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & E_1 & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & E_1 & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & E_0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{matrix} u_0(A) \\ u_0(B) \\ u_1(A) \\ u_1(B) \\ \vdots \end{matrix}$$

On rapproche les protons.

Si on met l'électron autour de A dans un état stationnaire de A, un état stationnaire de l'un des atomes n'est plus un état stationnaire du système



Par effet tunnel l'électron peut traverser la barrière de potentiel.

$\psi_0(A), \psi_0(B), \psi_1(A), \psi_1(B) \dots$ ne sont plus des états stationnaires du système donc l'Hamiltonien n'est plus diagonal. Il n'est diagonal que pour D infini.

Pour D fini, on aura :

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & -A & -B & \dots & \dots \\ -A & E_0 & -C & \dots & \dots \\ -B & -C & E_1 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & E_1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Etat fondamental de H .

On aura :

$$\psi_0 = c_0 \psi_0(A) + d_0 \psi_0(B) + c_1 \psi_1(A) + d_1 \psi_1(B) + \dots$$

Les termes prépondérants sont c_0 et d_0 , et on peut simplifier en travaillant dans un sous-espace de dimension deux.

Donc on aura :

$$H = \begin{pmatrix} \psi_0(A) & \psi_0(B) \\ E_0 & -\kappa \\ -\kappa & E_0 \end{pmatrix} \quad (\kappa \text{ est réel positif})$$

d'où :

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & -\kappa \\ -\kappa & E_0 \end{pmatrix}$$

Nous avons :

$$\det(H - \lambda I_d) = \begin{vmatrix} E_0 - \lambda & -\kappa \\ -\kappa & E_0 - \lambda \end{vmatrix} = (E_0 - \lambda)^2 - \kappa^2 = 0$$

d'où

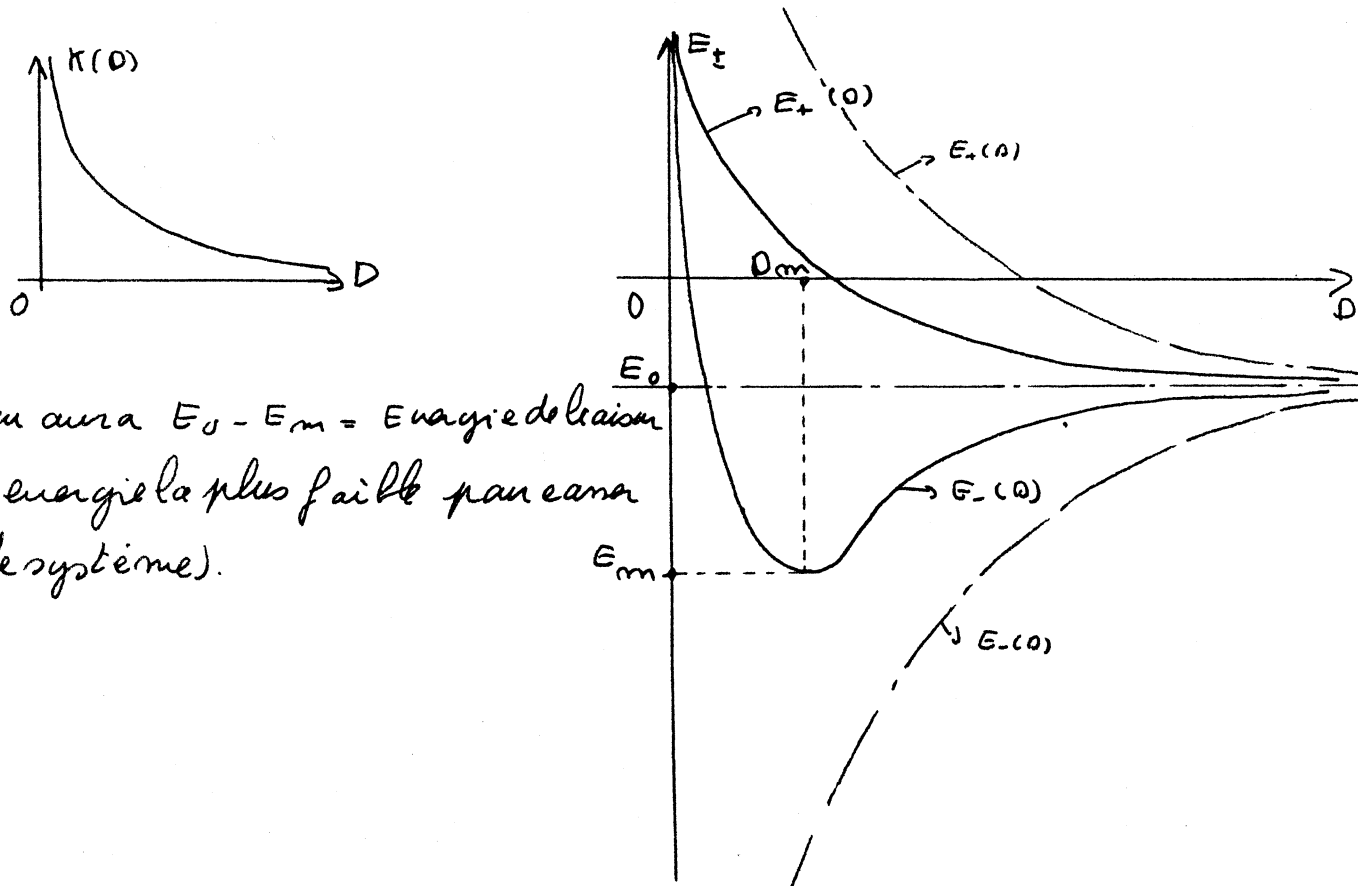
$$\lambda = E_0 \pm \kappa$$

$$\left(\begin{matrix} \lambda = E_0 \pm \sqrt{E_0^2 - E_0^2 + \kappa^2} \\ \text{car } \lambda = \frac{2E_0 \pm 2\sqrt{E_0^2 - E_0^2 + \kappa^2}}{2} \end{matrix} \right)$$

Nous avons alors :

$$E_- = E_0 - \kappa \rightarrow \psi_-$$

$$E_+ = E_0 + \kappa \rightarrow \psi_+$$



on aura $E_0 - E_m = \text{Energie de liaison}$
(energie la plus faible pour avoir le système).

• $E_-(D) < E_0$: dans l'état propre ψ_- correspond à une énergie inférieure au fondamental de l'atome d'hydrogène.

Le système dans l'état ψ_- est donc stable.

En fait il aurait fallu tenir compte de la répulsion coulombienne.

$$\psi_- \rightarrow E_- = E_0 - \kappa(D) + \frac{e^2}{D}$$

$$\psi_+ \rightarrow E_+ = E_0 + \kappa(D) + \frac{e^2}{D}$$

(D_m, E_m) est fondamental de l'ion H_e^+

Etats propres du système.

* Nous avons :

$$H \cdot \psi_- = E_- \cdot \psi_- \quad \text{avec } \psi_- = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$\text{d'où : } \begin{pmatrix} E_0 & -\kappa \\ -\kappa & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = (E_0 - \kappa) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

c'est à dire :

$$E_0 \alpha - \kappa \beta = (E_0 - \kappa) \alpha \Rightarrow \alpha = \beta$$

donc $\psi_- = \begin{pmatrix} \alpha \\ \alpha \end{pmatrix}$ et $\|\psi_-\| = (\bar{\alpha}, \bar{\alpha}) \begin{pmatrix} \alpha \\ \alpha \end{pmatrix} = 2|\alpha|^2 = 1$
 d'où $\alpha = 1/\sqrt{2}$ et alors: $\psi_- = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$.

C'est à dire:

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_0(A) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_0(B)$$

L'électron est dans un état qui n'est pas localisé
 ψ_- : état stationnaire non localisé.

Nous aurons:

$$P(e^- \text{ en } A) = P(e^- \text{ en } B) = |\langle \psi_0(A), \psi_- \rangle|^2 = \frac{1}{2}$$

* De même, nous aurons:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_0(A) - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_0(B)$$

à $t=0$ l'électron e^- est en A, donc $\psi(0) = \psi_0(A)$, d'où:

$$\psi_0(A) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_+ + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_- = \psi(0)$$

c'est à dire:

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_+ t} \psi_+ + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_- t} \psi_-$$

Nous aurons alors:

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_0 t} \left(e^{-i\kappa t} \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_0(A) + \psi_0(B)) + e^{i\kappa t} \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_0(A) - \psi_0(B)) \right)$$

donc: $\psi(t) = e^{-iE_0 t} (\cos(\kappa t) \psi_0(A) - i \sin(\kappa t) \psi_0(B))$.

Nous obtenons:

$$P_A(t) = |\langle \psi_0(A), \psi(t) \rangle|^2 = \cos^2 \kappa t$$

avec l'état initial $\psi_0(A)$

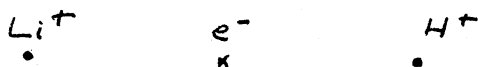
$$P_B(t) = \sin^2 \kappa t$$

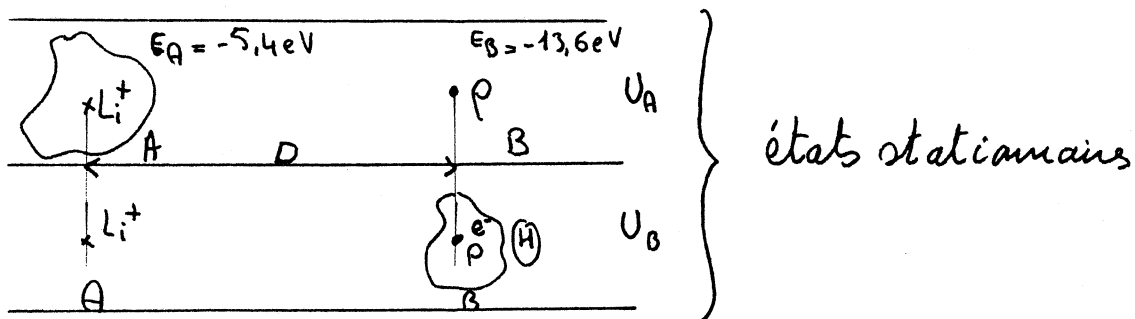
avec l'état initial $\psi_0(B)$

Les états localisés ne sont pas stationnaires

si $0 \rightarrow$ alors $\kappa \searrow$ et $\sin^2 \kappa t \rightarrow 0$

2) Modèle de l'ion moléculaire LiH^+





Nous aurons:

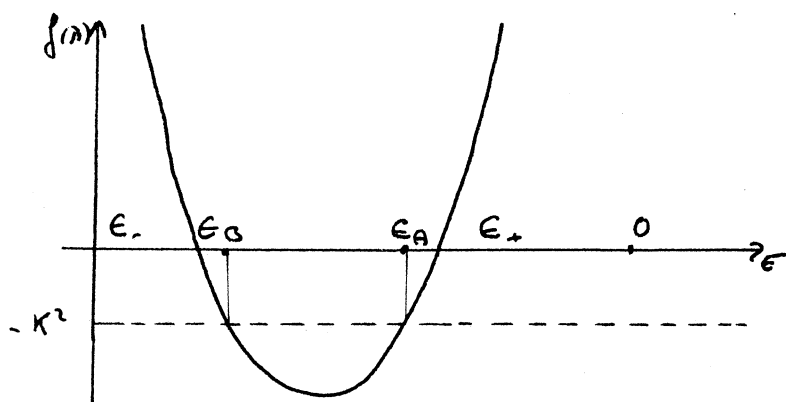
$$H = \begin{pmatrix} E_A & -\kappa(D) \\ -\kappa(D) & E_B \end{pmatrix}$$

et l'on veut:

$$\text{Det } H = \begin{vmatrix} E_A - \lambda & -\kappa \\ -\kappa & E_B - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

d'où $(E_A - \lambda)(E_B - \lambda) - \kappa^2 = 0$

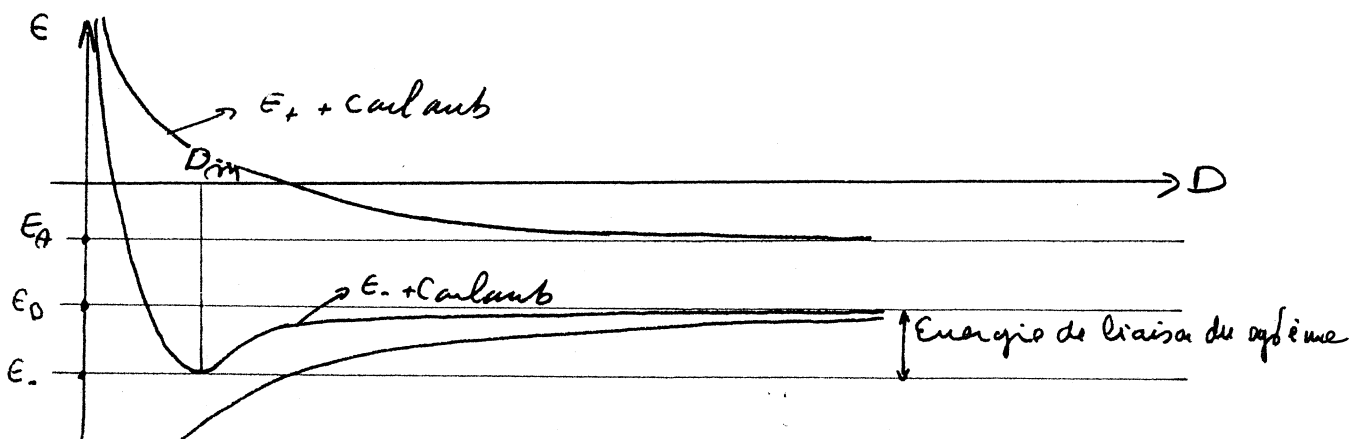
d'où $f(\lambda) = \lambda^2 - (E_A + E_B)\lambda + E_A E_B - \kappa^2 = 0$



nous aurons: $E_+ = \frac{E_A + E_B}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + \kappa^2}$

et $E_- = \frac{E_A + E_B}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + \kappa^2}$.

Nous aurons $E_- < E_B < E_+$ le système est donc lié



Nous avons $\delta E = E_0 - E_-$

$$\text{donc } \delta E = E_0 - \left(\frac{E_A + E_B}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2} \right)^2 + K^2} \right)$$

c'est à dire:

$$\delta E = \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2} \right)^2 + K^2} - \left(\frac{E_A - E_B}{2} \right)$$

Par H^+ nous avons: $E_A = E_B \Rightarrow \delta E = K$

Energie de liaison: plus petite energie qu'il faut fournir pour casser le système.

Nous avons: $f(x) = \sqrt{a^2 + x^2} - x < a$

donc pour HLi^+ ($E_A \neq E_B$) et $\delta E < K$ ($K \approx 2 \text{ à } 3 \text{ eV}$)

On a: $f(x) = x \sqrt{1 + \frac{a^2}{x^2}} - x = x \left(1 + \frac{a^2}{2x^2} + \dots \right) - x$
donc: $f(x) \approx \frac{a^2}{2x^2}$ et $f(x) \rightarrow 0$ quand $x \rightarrow +\infty$.

Si: $K \ll (E_A - E_B)$ ($2 \text{ eV} < 8 \text{ eV}$) alors $\delta E \approx \frac{1}{2} \frac{K^2}{E_A - E_B} \ll K$
d'où: $\delta E \approx \frac{1}{4} \text{ eV}$

Plus la molécule est dissymétrique plus cette liaison est faible (liaison à un électron) (pour H_2^+ la liaison était forte).

Etats propres. (fondamental)

Nous avons:

$$\begin{pmatrix} E_A & -K \\ -K & E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E_- \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

avec: $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$, d'où: $E_A \alpha - K\beta = E_- \alpha$,

donc: $\beta/\alpha = \frac{E_A - E_-}{K} = \frac{E_A - E_B}{2K} + \frac{\sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2} \right)^2 + K^2}}{K}$
et on en déduit que:

$$\begin{cases} E_A = E_B \Rightarrow \beta/\alpha = 1 \\ (E_A - E_B) \gg K \Rightarrow \beta/\alpha \approx \frac{E_A - E_B}{K} \gg 1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha = \langle u_A | u_- \rangle \\ \beta = \langle u_B | u_- \rangle \end{cases} \Rightarrow \frac{P_B}{P_A} = \frac{|\beta|^2}{|\alpha|^2} \gg 1$$

On a $u_- = \alpha u_A + \beta u_B$.

$P_B \gg P_A$. Le système se comporte comme si l'électron était essentiellement sur H^+ ($(Li, H)^+ = Li^+ - H$).

II Techniques générales illustrées sur des exemples simples

1) Diagonalisation et propriétés de symétries

Nous avons :

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & -K \\ -K & \epsilon_0 \end{pmatrix}$$

Symétrie par rapport à l'échange de U_A et de U_B

On a :

$$E = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_A \\ U_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_B \\ U_A \end{pmatrix}$$

et $E^2 = Id$ (involution).

Si nous avons :

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & -K \\ -K & \epsilon'_0 \end{pmatrix} \quad \text{alors} \quad E^{-1} \cdot H \cdot E = E \cdot H \cdot E = \begin{pmatrix} \epsilon'_0 & -K \\ -K & \epsilon_0 \end{pmatrix}$$

Si $\epsilon_0 = \epsilon'_0$, alors :

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & -K \\ -K & \epsilon_0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad E^{-1} \cdot H \cdot E = H$$

d'où :

$$HE = EH \quad \text{d'où} \quad [H, E] = 0$$

D'où : H et E ont une base commune de vecteurs propres

D'où : diagonalisation de E

$E^2 = Id$, donc le carré des valeurs propres est égale à 1.

On a forcément $+1$ et -1 comme valeurs propres.

$$e_{\pm} = \pm 1$$

d'où :

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \pm \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \beta = \pm \alpha \\ \beta^2 + \alpha^2 = 1 \end{cases}$$

d'où :

$$U_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (U_A \pm U_B) \Rightarrow E_{\pm}$$

2) Principe variationnel

(Calcul approché, en général, des valeurs propres, surtout du fondamental.)

Soit un état quelconque : $|u\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$
 alors $\langle H \rangle_u = \langle u | H | u \rangle = (\bar{\alpha}, \bar{\beta}) \begin{pmatrix} E_A & -\kappa \\ -\kappa & E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$
 d'où $\langle H \rangle_u = E_A |\alpha|^2 + E_B |\beta|^2 - \kappa (\bar{\alpha}\beta + \alpha\bar{\beta})$

et $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$

Lemme : $\langle H \rangle_u$ est minimal lorsque u est vecteur propre de H , elle est alors égale à la valeur propre correspondante.

$$F(\alpha, \beta) = E_A |\alpha|^2 + E_B |\beta|^2 - \kappa (\bar{\alpha}\beta + \alpha\bar{\beta})$$

$$L(\alpha, \beta) = |\alpha|^2 + |\beta|^2 - 1 = 0$$

Idee des multiplicateurs de Lagrange : à travers les extrémums de $F(\alpha, \beta)$ avec la contrainte $L(\alpha, \beta) = 0$.

On définit : $\hat{F}(\alpha, \beta, \lambda) = F(\alpha, \beta) - \lambda L(\alpha, \beta)$, et on cherche les extrémums de \hat{F} par rapport à α, β et λ .

Les conditions nécessaires (mais pas suffisantes) seront :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = \frac{\partial \hat{F}}{\partial \lambda} = L(\alpha, \beta) \\ 0 = \frac{\partial \hat{F}}{\partial \alpha} \\ 0 = \frac{\partial \hat{F}}{\partial \beta} \end{array} \right\} \Rightarrow \alpha_0, \beta_0, \lambda_0.$$

$\rightarrow \hat{F} = F$ extrémums.

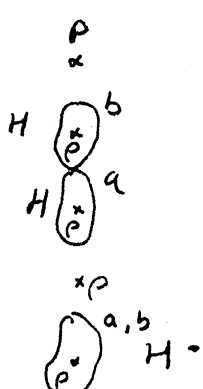
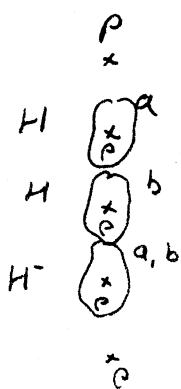
$$\hat{F}(\alpha, \bar{\alpha}, \beta, \bar{\beta}, \lambda) = E_A \bar{\alpha}\alpha + E_B \bar{\beta}\beta - \kappa (\bar{\alpha}\beta + \bar{\beta}\alpha) - \lambda (\bar{\alpha}\alpha + \bar{\beta}\beta - 1)$$

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial \lambda} = \bar{\alpha}\alpha + \bar{\beta}\beta - 1 = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial \hat{F}}{\partial \alpha} = E_A \alpha - \kappa \beta - \lambda \alpha = 0 \\ \frac{\partial \hat{F}}{\partial \beta} = -\kappa \alpha + E_B \beta - \lambda \beta = 0 \end{array} \right\} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} E_A - \kappa & \\ & -\kappa + E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

III Liaison à deux électrons

- Molécule H_2



$$E_0 = -13,6 \text{ eV} \quad 2E_0 = -27,2 \text{ eV}$$

$$E'_0 = -14,4 \text{ eV}$$

Nous aurons :

$$H = \begin{pmatrix} 2E_0 & -K & -J & -J \\ -K & 2E_0 & -J & -J \\ -J & -J & E'_0 & -L \\ -J & -J & -L & E'_0 \end{pmatrix}$$

On cherche l'énergie la plus basse. donc on ne tient compte que des termes préparatoires

donc $H = \begin{pmatrix} 2E_0 & -K \\ -K & 2E_0 \end{pmatrix}$ ($2E_0 \ll E'_0$)

et $E_- = 2E_0 - K$, $\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A + \psi_B)$

Molécule LiH

On aurait eu aussi une matrice symétrique

$$H = \begin{pmatrix} E_A + E_B & -K \\ -K & E_A + E_B \end{pmatrix} \quad \text{et } E_- = E_A + E_B - K$$

La liaison covalente marche très bien même si la molécule n'est pas symétrique.

Molécule HCl

Nous aurons pour cette molécule :

$$H = \begin{pmatrix} E_A + E_B & & & & & \\ & E_A + E_B & & & & \\ & & E'_A & & & \\ & & & E'_B & & \\ & & & & E'_A & \\ & & & & & E'_B \end{pmatrix}$$

On a : $E'_A \ll E_A + E_B \ll E'_B$ (Cl^- est très stable)

Donc l'état fondamental va ressembler à l'état $\text{Cl}^- \text{H}^+$ d'où la liaison électrovalente.