12

I.

(1) a.

$\langle 1|P_{12}|1\rangle = \langle 1|2\rangle = 0$ $\qquad$ $\langle 1|P_{12}|2\rangle = 1$

$\langle 2|P_{12}|1\rangle = 1$ $\qquad$ $\langle 2|P_{12}|2\rangle = 0$ $\quad \Rightarrow \quad \underline{P_{12} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}$

b. $[P_{12}, M] = 0$ :

$$\begin{pmatrix} M_{12} & M_{11} \\ M_{22} & M_{21} \end{pmatrix} = M P_{12}$$

$$\begin{pmatrix} M_{21} & M_{22} \\ M_{11} & M_{12} \end{pmatrix} = P_{12} M \qquad \Rightarrow \qquad \underline{\begin{cases} M_{12} = M_{21} \\ M_{11} = M_{22} \end{cases}}$$

c. Oui :

$H_{11} = H_{22} = E_0$

$H_{12} = H_{21} = -A$

d.

$H = H_0 + A$ : $A$ represente un couplage ou si on veut une perturbation qui vient "s'ajouter" au système "décrit" par $H_0$.

$A$ est un observable : ${}^t\bar{A} = A$ $\qquad A = \begin{pmatrix} 0 & -A \\ -A & 0 \end{pmatrix}$

or si on impose que $M_{12} = M_{21} \Rightarrow \underline{A^* = A \Rightarrow A \in \mathbb{R}}$ $(A > 0)$

(2)

$$P_H(\lambda) = \begin{vmatrix} E_0 - \lambda & -A \\ -A & E_0 - \lambda \end{vmatrix} = (E_0 - \lambda)^2 - A^2$$

$$= \lambda^2 - 2\lambda E_0 + (E_0^2 - A^2) = 0$$

$$\Rightarrow \lambda_{12} = E_0 \pm \sqrt{E_0^2 - E_0^2 + A^2}$$

$$= E_0 \pm A$$

$$\Rightarrow \underline{E_\pm = E_0 \pm A}$$

ok

et :

$\lambda = E_+$ :

$$\begin{pmatrix} E_0 - E_+ & -A \\ -A & E_0 - E_+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (E_0 - E_+)\alpha - A\beta = 0 \Rightarrow \beta = \frac{E_0 - E_+}{A} \alpha = -\alpha$$

$$\Rightarrow \underline{|\phi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle)$$

$\lambda = E_-$ :

$$(E_0 - E_-)\alpha - A\beta = 0 \Rightarrow \beta = \frac{E_0 - E_-}{A} \alpha = \alpha$$

$$\underline{|\phi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle)$$

3)

$$\langle \phi_\pm | \phi_\pm \rangle = 1$$

a)

$$\mathcal{P}(N_1) = |\langle 1 | \phi_\pm \rangle|^2$$

$$= \frac{1}{2} |\langle 1 | 1 \rangle|^2 = \underline{\frac{1}{2}}$$

$$\mathcal{P}(N_2) = |\langle 2 | \phi_\pm \rangle|^2 = \underline{\frac{1}{2}}$$

b) $\mathcal{P}(N_1)$, $\mathcal{P}(N_2)$ sont les probabilités de trouver l'électron au voisinage de $N_1$ et $N_2$. Puisque $\mathcal{P}(N_1) = \mathcal{P}(N_2) = \frac{1}{2}$, cette répartition equiprobable entraîne la délocalisation de l'électron.

(4) $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$

a.

$$\left.\begin{aligned} |\phi_+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle) \\ |\phi_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle) \end{aligned}\right| \Rightarrow \underline{|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\phi_+\rangle + |\phi_-\rangle\right) = |\psi(0)\rangle}$$

b.

$$\underline{|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\frac{E_+}{\hbar}t} |\phi_+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\frac{E_-}{\hbar}t} |\phi_-\rangle}$$

(linéarité et homogénéité de l'eq. de Schrödinger)

c.

$$P_1(t) = |\langle 1 | \psi(t) \rangle|^2$$

$$= \frac{1}{2} \left| \langle 1 | \phi_+ \rangle e^{-i\frac{E_+}{\hbar}t} + \langle 1 | \phi_- \rangle e^{-i\frac{E_-}{\hbar}t} \right|^2$$

$$= \frac{1}{4} \left| e^{-i\frac{E_+}{\hbar}t} + e^{-i\frac{E_-}{\hbar}t} \right|^2$$

$$= \frac{1}{4} \left( 2 + e^{+i\frac{(E_+ - E_-)}{\hbar}t} + e^{-i\frac{(E_+ - E_-)}{\hbar}t} \right)$$

$$\underline{= \frac{1}{2}\left(1 + \cos\left[\left(\frac{E_+ - E_-}{\hbar}\right)t\right]\right) = \cos^2\left(\frac{E_+ - E_-}{2\hbar}\right)t}$$

$$\mathcal{P}_2(t) = |\langle 2|\Psi(t)\rangle|^2$$

$$= \frac{1}{4}\left| - e^{-i\frac{E_+}{\hbar}t} + e^{-i\frac{E_-}{\hbar}t}\right|^2$$

$$= \frac{1}{2}\left(1 - \cos\left(\frac{E_+-E_-}{\hbar}t\right)\right) = \underline{\sin^2\left(\frac{E_+-E_-}{2\hbar}t\right)}$$

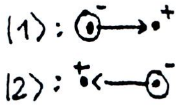
(5)

Le système est susceptible d'emettre une onde électromag. à la fréquence de Bohr $\nu$:

$$\underline{\nu = \frac{|E_+-E_-|}{2\hbar}}$$

$\gamma$

# III.




(1) $D|1\rangle = d|1\rangle$

$D|2\rangle = -d|2\rangle$ : qd l'électron est localisé autour de l'état $|1\rangle$), la valeur du dipôle est alors $d = \frac{er}{2}$. Inversement pour $N_2$.

$\Rightarrow \quad \langle 1|D|1\rangle = d \quad \langle 1|D|2\rangle = 0$

$\langle 2|D|1\rangle = 0 \quad \langle 2|D|2\rangle = -d$

---

(2) a) $|\phi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$

2 résultats poss. : $\underline{d, -d}$

$\mathcal{P}(d) = |\langle 1|\phi_-\rangle|^2 = \underline{\frac{1}{2}}$

$\mathcal{P}(-d) = |\langle 2|\phi_-\rangle|^2 = \underline{\frac{1}{2}}$

b) $\langle \phi_-|D|\phi_-\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} d$

$= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} d = d\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) = \underline{0}$

(3)

a) $H = H_0 - \mathcal{E} d$ (expression classique)

$\downarrow$

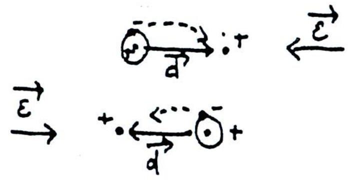
$\hat{H} = \hat{H_0} - \varepsilon D$ car $D$ est l'observable dont la mesure (donc les valeurs propres) donne soit $d$, soit $-d$.

$$\Rightarrow H = \begin{pmatrix} E_0 - e\frac{\varepsilon r}{2} & -A \\ -A & E_0 + e\frac{\varepsilon r}{2} \end{pmatrix}$$

En effet :

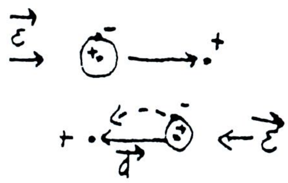
$|1\rangle$ :

(2)



$\vec{\varepsilon}$ agit sur l'électron de sorte qu'il se "décale" vers l'autre atome.

les cas :



sont à exclure.

b)

$$P_H(\lambda) = \begin{vmatrix} E_0 - e\frac{\varepsilon r}{2} - \lambda & -A \\ -A & E_0 + \frac{e\varepsilon r}{2} - \lambda \end{vmatrix}$$

$$= \left[(E_0 - \lambda)^2 - \frac{e^2\varepsilon^2 r^2}{4}\right] - A^2$$

$$= \lambda^2 - 2\lambda E_0 + E_0^2 - \left(A^2 + \frac{e^2\varepsilon^2 r^2}{4}\right)$$

$$= \lambda^2 - 2\lambda E_0 + E_0^2 - (A^2 + d^2\varepsilon^2) = 0$$

$$\rightarrow \quad E'_\pm = E_0 \pm \sqrt{A^2 + d^2\varepsilon^2}$$

$\lambda = E'_+$ :

$$\begin{pmatrix} E_0-\varepsilon d-\lambda & -A \\ -A & E_0+\varepsilon d-\lambda \end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\end{pmatrix}=0$$

$$\Rightarrow \quad -A\beta + (E_0-\varepsilon d-\lambda)\alpha = 0$$

$$\Rightarrow \quad \beta = \frac{E_0-\varepsilon d-\lambda}{A}\alpha$$

or

en posant : $\underline{\operatorname{tg}\frac{\phi}{2} = \frac{-\varepsilon d+\sqrt{A^2+\varepsilon^2 d^2}}{A}}$

$$\Rightarrow \quad \underline{|\phi'_+\rangle = \begin{pmatrix}\sin\phi/2\\ -\cos\phi/2\end{pmatrix}}$$

$\lambda = E'_-$ :

$$\beta = \frac{E_0-\varepsilon d-E'_-}{A}\alpha \quad \Rightarrow \quad \underline{|\phi'_-\rangle = \begin{pmatrix}\cos\phi/2\\ \sin\phi/2\end{pmatrix}}$$

*

$\langle 1|X|1\rangle = -\frac{\Omega}{2}$

$\Rightarrow X|1\rangle = -\frac{\Omega}{2}|1\rangle$

et $X|2\rangle = \frac{\Omega}{2}|2\rangle$

$\Rightarrow \langle 1|X|2\rangle = 0$

et $\langle 2|X|1\rangle = 0$

c)

$\langle\phi'_-|X|\phi'_-\rangle$

$$\langle\phi'_+|X|\phi'_+\rangle = \Big(\overset{(\cos\phi/2)}{\sin\phi/2}\langle 1| - \overset{(\sin\phi/2)}{\cos\phi/2}\langle 2|\Big) \times \Big(\overset{(\cos\phi/2)}{\sin\phi/2}|1\rangle - \overset{(\sin\phi/2}{\cos\phi/2}$$

$$= \overset{(\cos^2\phi/2)}{\sin^2\phi/2}\langle 1|X|1\rangle + \overset{(\sin^2\phi/2)}{\cos^2\phi/2}\langle 2|X|2\rangle$$

$$= +\frac{\Omega}{2}\left(-\sin^2\phi/2 + \cos^2\phi/2\right)$$

$$= +\frac{\Omega}{2}\cos\phi \qquad = -\frac{\Omega}{2}\cos\phi$$

$(\langle X_+\rangle < \pm\frac{\Omega}{2})$

or $\cos\phi = \dfrac{1 - tg^2\frac{\phi}{2}}{1 + tg^2\frac{\phi}{2}}$

et $tg^2\dfrac{\phi}{2} = \left(\dfrac{-\varepsilon d + \sqrt{A^2+\varepsilon^2 d^2}}{A}\right)^2$

$$\Rightarrow \langle X_\pm \rangle = \pm\frac{r}{2} \; \frac{1 - \left(\dfrac{-\varepsilon d + \sqrt{A^2+\varepsilon^2 d^2}}{A}\right)^2}{1 + \left(\dfrac{-\varepsilon d + \sqrt{A^2+\varepsilon^2 d^2}}{A}\right)^2}$$

$$= \pm\frac{r}{2} \; \frac{A^2 - \varepsilon d\sqrt{A^2+\varepsilon^2 d^2}}{A^2+\varepsilon^2 d^2 - \varepsilon d\sqrt{A^2+\varepsilon^2 d^2}}$$

$$\Rightarrow \underline{\langle X_\pm \rangle = \pm\frac{r}{2} \, \frac{e\varepsilon r}{2} \Big/ \sqrt{A^2 + \left(\frac{e\varepsilon r}{2}\right)^2}}$$

d) $\varepsilon \gg A$ :

$$\langle x \rangle_\pm = \frac{\pm\frac{r}{2}\,\cancel{\frac{e\varepsilon r}{2}}}{\cancel{\frac{e\varepsilon r}{2}}} \left(1 + \frac{(A)^2}{\left(\frac{e\varepsilon r}{2}\right)^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\simeq \pm\frac{r}{2}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{A^2}{\left(\frac{e\varepsilon r}{2}\right)^2}\right) \simeq \pm\frac{r}{2}$$

Ça confirme donc l'interprétation donnée au (3) a) : il y a décalage de l'électron vers le centre de la distance $N_1N_2 \Rightarrow \underline{\langle d \rangle = 0}$ qd $\varepsilon \gg A$.