

Examen de Physique Quantique du 24 juin 2010

Module 2L50PY1E2

Durée : 2h - Tous documents interdits

Modèle de la liaison moléculaire

On considère une molécule ionisée formée de deux atomes identiques, dont les noyaux sont notés N_1 et N_2 , et d'un unique électron, de charge $-e$, responsable de la liaison entre les deux atomes. Les deux noyaux sont supposés immobiles et placés sur un axe Ox , aux abscisses respectives $-r/2$ et $+r/2$.

On note $|1\rangle$ et $|2\rangle$ les deux vecteurs d'états de l'électron correspondant aux deux fonctions d'onde localisées respectivement autour de N_1 et de N_2 : on a alors $\langle 1|x|1\rangle = -r/2$, $\langle 2|x|2\rangle = +r/2$ et $\langle 1|x|2\rangle = 0$. Dans le problème, on appellera 'état localisé' l'un quelconque de ces deux états. Dans la base formée par les deux vecteurs $|1\rangle$ et $|2\rangle$, le hamiltonien de l'électron s'écrit :

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

Où A est un nombre *réel et positif*, qui représente un terme de couplage entre les deux états $|1\rangle$ et $|2\rangle$, et qui dépend des caractéristiques physiques de la molécule.

1. On note P_{12} l'opérateur d'échange défini par $P_{12}|1\rangle = |2\rangle$, $P_{12}|2\rangle = |1\rangle$.
 - a. Donner une représentation matricielle de l'opérateur P_{12} dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$.
 - b. Sous quelle condition l'opérateur $M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix}$ commute-t-il avec P_{12} ?
 - c. Ces conditions doivent-elles être remplies par H ?
 - d. Pourquoi le terme non diagonal A doit-il être réel ?
2. Déterminer les valeurs propres, que l'on notera E_{\pm} ($E_- < E_+$) du hamiltonien H , ainsi que les vecteurs propres associés $|\phi_{\pm}\rangle$.
3. Calculer la probabilité qu'à l'électron d'être observé dans l'état $|1\rangle$ (respectivement $|2\rangle$), quand il se trouve dans l'un des états propres $|\phi_{\pm}\rangle$. La délocalisation de l'électron quand il se trouve dans un état propre de H conduit à la liaison chimique entre les deux atomes.
4. Evolution dans le temps d'un 'état localisé'. On suppose qu'à $t = 0$, l'état de l'électron est décrit par le vecteur $|\Psi(0)\rangle = |1\rangle$, c'est-à-dire que l'électron est localisé près du noyau N_1 .
 - a. Donner la décomposition de $|\Psi(0)\rangle$ dans la base des états propres de H .
 - b. Calculer le vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$ pour tout instant t .

- c. Donner la probabilité $P_1(t)$ (respectivement $P_2(t)$) pour que l'électron soit localisé à l'instant t près du noyau N_1 (respectivement N_2).
5. A quelle fréquence le système est-il susceptible d'émettre une onde électromagnétique ?

Polarisation de la molécule

On se propose d'étudier la polarisation de la molécule ionisée induite par l'action d'un champ électrique.

6. On considère la matrice D associée à la composante selon Ox du dipôle électrique ($-e x$) de la molécule, avec x représentant l'abscisse et e la valeur absolue de la charge de

l'électron. Justifiez que, dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$, D s'écrit : $D = \begin{pmatrix} d & 0 \\ 0 & -d \end{pmatrix}$

Avec $d = er/2$.

7. L'électron est dans l'état fondamental $|\phi_-\rangle$.
- Quels sont les résultats possibles d'une mesure de D à un instant t quelconque, et avec quelles probabilités d'obtention ?
 - Calculer la valeur moyenne $\langle D \rangle$.
8. Pour polariser la molécule, on la soumet à l'action d'un champ électrique constant dirigé suivant l'axe Ox : $\mathcal{E} = \mathcal{E} \mathbf{u}_x$. On rappelle que l'énergie potentielle d'interaction s'écrit $e x \mathcal{E}$.

- c. Montrer que le hamiltonien devient alors, dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$:

$$H = \begin{pmatrix} E_0 - d\mathcal{E} & -A \\ -A & E_0 + d\mathcal{E} \end{pmatrix}.$$

- d. Quelles sont les nouvelles valeurs propres E'_\pm ? Obtenir l'expression des vecteurs propres correspondants $|\phi'_\pm\rangle$, que l'on écrira sous la forme

$$|\phi'_-\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, |\phi'_+\rangle = \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} \\ -\cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}.$$

- e. Quand l'électron est dans un état propre $|\phi'_\pm\rangle$, montrer que la valeur moyenne de sa position est :

$$\langle x \rangle_\pm = \langle \phi'_\pm | x | \phi'_\pm \rangle = \frac{\pm r d \mathcal{E}}{2 \sqrt{A^2 + (d\mathcal{E})^2}}.$$

- f. Que deviennent ces valeurs moyennes quand le champ électrique devient très intense ? Que pouvez-vous en conclure quant au rôle physique de \mathcal{E} ? En particulier, que devient la valeur moyenne du moment dipolaire électrique ?