UNIVERSITE PAUL SABATIER
TOULOUSE III

L3 LICENCE PHYSIQUE CHIMIE APPLICATION 2006 / 2007
Mention physique fondamentale

Module 2L5PY11

Examen de Mécanique Quantique du 3 septembre 2007

Durée : 3h - Tous documents interdits

Système de spins

On considère un opérateur $\hat{I}_z$ dont les fonctions propres sont $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ correspondants aux valeurs propres *+1/2* et *-1/2* respectivement.

1. Etablir la matrice associée à $\hat{I}_z$ sur la base $\{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$.
2. Les opérateurs $\hat{I}_+$ et $\hat{I}_-$ possèdent les propriétés suivantes :
   $\hat{I}_+|\alpha\rangle = 0; \hat{I}_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle; \hat{I}_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle; \hat{I}_-|\beta\rangle = 0$.
   En déduire les matrices associées à $\hat{I}_+$ et $\hat{I}_-$.
3. Sachant que $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ et $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$, en déduire les matrices associées aux opérateurs $\hat{I}_x$ et $\hat{I}_y$.
4. Etablir la matrice associée à $\hat{I}_x^{\,2}$, puis $\hat{I}_x^{\,n}$ où *n* est un entier.
5. Quelles sont les valeurs propres de $\hat{I}^2 = \hat{I}_x^{\,2} + \hat{I}_y^{\,2} + \hat{I}_z^{\,2}$?
6. On définit l'opérateur $\hat{R} = \hat{E} + i\theta\hat{I}_x + \frac{(i\theta)^2}{2!}\hat{I}_x^{\,2} + \frac{(i\theta)^3}{3!}\hat{I}_x^{\,3} + \ldots$ avec $\hat{E}$ l'opérateur identité. Exprimer $\hat{R}$ en fonction de $\hat{E}$ et $\hat{I}_x$ en utilisant les résultats de (4) et (5).
   On rappelle que :
   $\sin u = u - \frac{u^3}{3!} + \frac{u^5}{5!} + \ldots$ et $\cos u = 1 - \frac{u^2}{2!} + \frac{u^4}{4!} + \ldots$.
7. Retrouver ce résultat en exprimant $e^{i\theta\hat{I}_x}$
   a) Dans la base des fonctions propres de $\hat{I}_x$,
   b) Puis dans la base initiale $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$.
8. En s'appuyant sur l'expression précédemment obtenue pour $\hat{R}$, et en ayant également remarqué que $\hat{I}_x\hat{I}_z = -\frac{i}{2}\hat{I}_y$, $\hat{I}_x\hat{I}_y = \frac{i}{2}\hat{I}_z$, montrer que les relations
   $e^{-i\theta\hat{I}_x}\,\hat{I}_x\,e^{i\theta\hat{I}_x} = \hat{I}_x$,
   $e^{-i\theta\hat{I}_x}\,\hat{I}_y\,e^{i\theta\hat{I}_x} = \cos\theta\,\hat{I}_y + \sin\theta\,\hat{I}_z$,
   $e^{-i\theta\hat{I}_x}\,\hat{I}_z\,e^{i\theta\hat{I}_x} = \cos\theta\,\hat{I}_z - \sin\theta\,\hat{I}_y$
   traduisent bien les propriétés de rotation de l'opérateur $\hat{R}$.

<u>Différents modèles pour la description de la molécule de benzène</u>

La molécule de benzène C_6H_6 peut être décrite sous deux formes équivalentes dans lesquelles les simples et doubles liaisons du cycle alternent entre les 6 atomes de carbone. Les états quantiques orthonormés $|1\rangle$ et $|2\rangle$ représentent alors les deux configurations possibles. L'hamiltonien correspondant est noté H et l'énergie moyenne, identique dans chacun de ces deux états, est notée E_0. Ces deux états sont en fait couplés et on note $V = \langle 2|H|1\rangle$ l'amplitude de transition, supposée réelle, de l'état $|1\rangle$ vers l'état $|2\rangle$.

1. Quelle est l'amplitude de transition de $|2\rangle$ vers $|1\rangle$?
2. En déduire la matrice de H dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$.
3. Déterminer les valeurs propres E_+ et E_- de H, ainsi que les états propres **normés** correspondants que l'on notera respectivement $|+\rangle$ et $|-\rangle$.
4. A l'instant *t = 0*, on suppose que la molécule est dans l'état $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$. Exprimer $|\psi(0)\rangle$ en fonction des états $|+\rangle$ et $|-\rangle$. En déduire $|\psi(t)\rangle$ dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ puis dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$.
5. A partir de cette expression, montrer que la probabilité de trouver, au cours du temps, la molécule dans l'un des deux états $|1\rangle$ ou $|2\rangle$ présente un caractère oscillatoire. Déterminer la fréquence de cette oscillation en fonction de *V* et de *h* la constante de Planck.
6. La molécule de benzène présente une forte absorption dans l'ultraviolet à 165 nm. En interprétant celle-ci comme la transition entre les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$, en déduire la valeur numérique de $|V|$ en eV.
7. Les 6 électrons π sont en fait délocalisés sur l'ensemble du cycle. Quel est le niveau fondamental ? En déduire le signe de *V*. Justifier votre réponse.
8. Une autre description des 6 électrons π délocalisés sur le cycle peut être effectuée en assimilant le nuage électronique à un rotateur rigide de rayon r_0 et dont l'axe *Oz* coïncide avec la normale aux 6 atomes de carbone. L'hamiltonien du système peut alors s'écrire $H = \dfrac{L_z^2}{2m_e r_0^2}$ avec L_z composante suivant l'axe *Oz* du moment cinétique orbital. Justifier cette expression.
9. A partir des valeurs propres de L_z, déterminer les niveaux d'énergie du rotateur. Quelle est leur dégénérescence ?
10. L'état fondamental est obtenu en plaçant les 6 électrons sur les différents niveaux de ce rotateur, en respectant le principe d'exclusion de Pauli et en tenant compte de la dégénérescence de spin. Représenter sur un diagramme la configuration électronique du niveau fondamental ainsi que du premier niveau excité.
11. Quelle est alors l'énergie de la transition associée ? Calculer sa valeur pour r_0 = 0,134 nm. Comparer au résultat obtenu en 6.

    On donne : $h = 6.62.10^{-34}$ J.s ; $m_e = 9.10^{-31}$ kg ; $e = 1.6.10^{-19}$ C.