TD de tutorat 3 : rotations et molécule triatomique

1. Rotations

1. . $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ $\quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ $\quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

. $[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\, \varepsilon_{ijk}\, \sigma_k$ $\qquad \{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}\, \mathbb{1}$

. on a $\hat{S_x} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma_x}$, $\hat{S_y} = \frac{\hbar}{2}\sigma_y$, $\hat{S_z} = \frac{\hbar}{2}\sigma_z$

$$[\hat{S_i}, \hat{S_j}] = [\tfrac{\hbar}{2}\hat{\sigma_i}, \tfrac{\hbar}{2}\hat{\sigma_j}] = \frac{\hbar^2}{4}[\hat{\sigma_i}, \hat{\sigma_j}] = \frac{\hbar^2}{4} \times 2i\, \varepsilon_{ijk}\, \hat{\sigma_k}$$
$$= i\hbar\varepsilon_{ijk}\left(\frac{\hbar}{2}\sigma_k\right) = i\hbar\, \varepsilon_{ijk}\, \hat{S_k}$$

et on a $\{\hat{S_i}, \hat{S_j}\} = i\hbar\delta_{ij}\mathbb{1}$

Les $\hat{S_x}, \hat{S_y}, \hat{S_z}$ ne commutent pas, on ne peut donc pas mesurer les 3 composantes du spin à chaque fois.

2. $$\vec{\hat{S}}^2 = (\hat{S_x}\vec{e_x} + \hat{S_y}\vec{e_y} + \hat{S_z}\vec{e_z}).(\hat{S_x}\vec{e_x} + \hat{S_y}\vec{e_y} + \hat{S_z}\vec{e_z})$$
$$= \hat{S_x}^2 + \hat{S_y}^2 + \hat{S_z}^2$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S_z}] = [\hat{S_x}^2 + \hat{S_y}^2 + \hat{S_z}^2, \hat{S_z}] = [\hat{S_x}^2, \hat{S_z}] + [\hat{S_y}^2, \hat{S_z}] + \underbrace{[\hat{S_z}^2, \hat{S_z}]}_{=0}$$
$$= \hat{S_x}[\hat{S_x}, \hat{S_z}] + [\hat{S_x}, \hat{S_z}]\hat{S_x} + \hat{S_y}[\hat{S_y}, \hat{S_z}] + [\hat{S_y}, \hat{S_z}]\hat{S_y}$$

car $[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$

$$= -i\hbar\hat{S_x}\hat{S_y} - i\hbar\hat{S_y}\hat{S_x} + i\hbar\hat{S_y}\hat{S_x} + i\hbar\hat{S_x}\hat{S_y} = 0$$
$$= -i\hbar\underbrace{\{\hat{S_x}, \hat{S_y}\}}_{=0} + i\hbar\underbrace{\{\hat{S_y}, \hat{S_x}\}}_{=0}$$

$[\hat{S}^2, \hat{S_z}] = 0$

On peut donc mesurer à la fois $\hat{S}^2$ et $\hat{S_z}$

$\Rightarrow$ utile pour résoudre l'équation de l'atome d'hydrogène car on verra que $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ (moment cinétique $\vec{\hat{L}} = \vec{\hat{r}} \wedge \vec{\hat{p}}$) commutent aussi avec $\hat{H}$, donc pour résoudre les vecteurs propres de $\hat{H}$, on pourra chercher les vecteurs propres de $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ (qui sont alors aussi vecteurs propres de $\hat{H}$ car commutent), qui sont connus : ce sont les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \varphi)$

3. On a $\hat{U}(\alpha, j) = \cos\frac{\alpha}{2}\,\mathbb{1} - i\sin\frac{\alpha}{2}\,\sigma_j$

$$U(\alpha, y)\,U(-\tfrac{\pi}{2}, x) = \left(\cos\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)\mathbb{1} - i\sin\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)\sigma_y\right)\left(\cos\left(-\tfrac{\pi}{4}\right)\mathbb{1} - i\sin\left(-\tfrac{\pi}{4}\right)\sigma_x\right)$$

$$= \left(\cos\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)\mathbb{1} - i\sin\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)\sigma_y\right)\left(\tfrac{\sqrt{2}}{2}\mathbb{1} + i\tfrac{\sqrt{2}}{2}\sigma_x\right)$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2}\Big(\cos\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)\mathbb{1} + i\cos\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)\sigma_x - i\sin\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)\sigma_y + \sin\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)\underbrace{\sigma_y\sigma_x}_{-i\sigma_z}\Big)$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2}\left(\cos\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)\mathbb{1} + i\cos\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)\sigma_x - i\sin\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)(\sigma_y + \sigma_z)\right)$$

. $\hat{U}(\frac{\pi}{2}, x)\,\hat{U}(\alpha, y)\,U(-\frac{\pi}{2}, x)$

$$= \left(\cos\left(\tfrac{\pi}{4}\right)\mathbb{1} - i\sin\left(\tfrac{\pi}{4}\right)\sigma_x\right)\frac{\sqrt{2}}{2}\left(\cos\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)\mathbb{1} + i\cos\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)\sigma_x - i\sin\left(\tfrac{\alpha}{2}\right)(\sigma_y + \sigma_z)\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(\mathbb{1} - i\sigma_x\right)\left(\cos\tfrac{\alpha}{2}\mathbb{1} + i\cos\tfrac{\alpha}{2}\sigma_x - i\sin\tfrac{\alpha}{2}(\sigma_y + \sigma_z)\right)$$

$$= \frac{1}{2}\Big(\cos\tfrac{\alpha}{2}\mathbb{1} + \cancel{i\cos\tfrac{\alpha}{2}\sigma_x} - i\sin\tfrac{\alpha}{2}(\sigma_y + \sigma_z) - \cancel{i\cos\tfrac{\alpha}{2}\sigma_x} + \cos\tfrac{\alpha}{2}\sigma_x\sigma_x - \sin\tfrac{\alpha}{2}(\sigma_x\sigma_y + \sigma_x\sigma_z)\Big)$$

or $\{\sigma_x, \sigma_x\} = 2\,\delta_{xx}\,\mathbb{1}$

$$\{\sigma_x, \sigma_x\} = \sigma_x\sigma_x + \sigma_x\sigma_x = 2\sigma_x\sigma_x = 2\mathbb{1}$$

donc $\sigma_x\sigma_x = \mathbb{1}$

et $\sigma_x\sigma_y = i\sigma_z$ et $\sigma_x\sigma_z = -i\sigma_y$

$$\text{donc } = \frac{1}{2}\left(\cos\tfrac{\alpha}{2}\mathbb{1} - i\sin\tfrac{\alpha}{2}(\cancel{\sigma_y} + \sigma_z) + \cos\tfrac{\alpha}{2}\mathbb{1} - \sin\tfrac{\alpha}{2}(i\sigma_z - \cancel{i\sigma_y})\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(2\cos\tfrac{\alpha}{2}\mathbb{1} - 2i\sin\tfrac{\alpha}{2}\sigma_z\right) = \hat{U}(\alpha, z)$$

• pour $\hat{U}(\frac{\pi}{2}, z)\,\hat{U}(\alpha, x)\,\hat{U}(-\frac{\pi}{2}, z)$

$$U(\alpha, x)\,U(-\tfrac{\pi}{2}, z) = \left(\cos\tfrac{\alpha}{2}\mathbb{1} - i\sin\tfrac{\alpha}{2}\sigma_x\right)\frac{\sqrt{2}}{2}\left(\mathbb{1} + i\sigma_z\right)$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2}\left(\cos\tfrac{\alpha}{2}\mathbb{1} + i\cos\tfrac{\alpha}{2}\sigma_z - i\sin\tfrac{\alpha}{2}\sigma_x + \sin\tfrac{\alpha}{2}\underbrace{\sigma_x\sigma_z}_{-i\sigma_y}\right)$$

puis $U(\frac{\pi}{2}, z)\,U(\alpha, x)\,U(-\frac{\pi}{2}, z)$

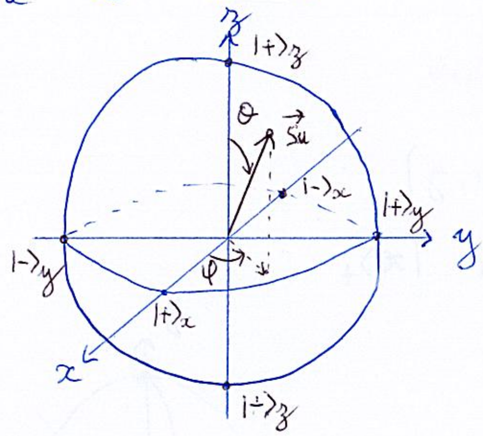
$$= \frac{1}{2}\left(\mathbb{1} - i\sigma_z\right)\left(\cos\tfrac{\alpha}{2}\mathbb{1} + i\cos\tfrac{\alpha}{2}\sigma_z - i\sin\tfrac{\alpha}{2}(\sigma_x + \sigma_y)\right)$$

$$= \frac{1}{2}\Big(\cos\tfrac{\alpha}{2}\mathbb{1} + \cancel{i\cos\tfrac{\alpha}{2}\sigma_z} - i\sin\tfrac{\alpha}{2}(\sigma_x + \sigma_y)$$
$$- \cancel{i\cos\tfrac{\alpha}{2}\sigma_z} + \cos\tfrac{\alpha}{2}\sigma_z\sigma_z - i\sin\tfrac{\alpha}{2}(\sigma_z\sigma_x + \sigma_z\sigma_y)\Big)$$

$$= \frac{1}{2}\left(\cos\tfrac{\alpha}{2}\mathbb{1} - i\sin\tfrac{\alpha}{2}(\cancel{\sigma_x} + \sigma_y) + \cos\tfrac{\alpha}{2}\mathbb{1} - i\sin\tfrac{\alpha}{2}(\sigma_y - \cancel{\sigma_x})\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(2\cos\tfrac{\alpha}{2}\mathbb{1} - 2i\sin\tfrac{\alpha}{2}\sigma_y\right) = \hat{U}(\alpha, y)$$

• sphère de Bloch



en effet : tout vecteur $\in \mathcal{H}$ de dimension 2 peut s'écrire

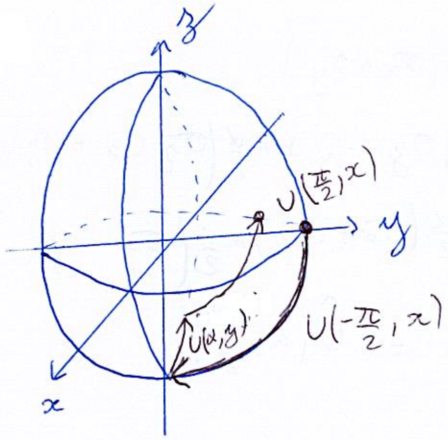
$$\begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{pmatrix}$$ dans la base $\{|+\rangle_z, |-\rangle_z\}$

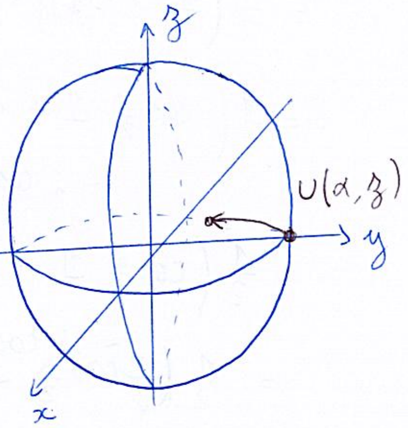
- $\theta = 0$ $\quad \varphi = 0$: correspond à $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = |+\rangle_z = |1\rangle$
- $\theta = \pi$ $\quad \varphi = 0$: correspond à $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = |-\rangle_z = |0\rangle$
- $\theta = \frac{\pi}{2}$ $\quad \varphi = 0$: correspond à $\begin{pmatrix}\frac{\sqrt{2}}{2}\\ \frac{\sqrt{2}}{2}\end{pmatrix} = |+\rangle_x$
- $\theta = \frac{\pi}{2}$ $\quad \varphi = \pi$: correspond à $\begin{pmatrix}\frac{\sqrt{2}}{2}\\ -\frac{\sqrt{2}}{2}\end{pmatrix} = |-\rangle_x$

- $\theta = \frac{\pi}{2}$ $\quad \varphi = \frac{\pi}{2}$: correspond à $\begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ i\frac{\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix} = |+\rangle_y$
- $\theta = \frac{\pi}{2}$ $\quad \varphi = \frac{3\pi}{2}$: correspond à $\begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ -i\frac{\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix} = |-\rangle_y$

- * $U(\frac{\pi}{2}, x)\, U(\alpha, y)\, U(-\frac{\pi}{2}, x) = U(\alpha, z)$

si on part de l'état de départ $|+\rangle_y$ (mais marche peut importe l'état)



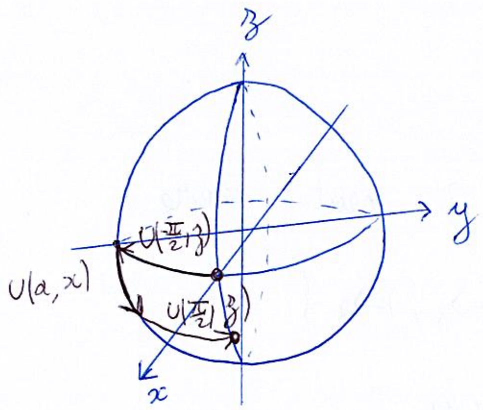


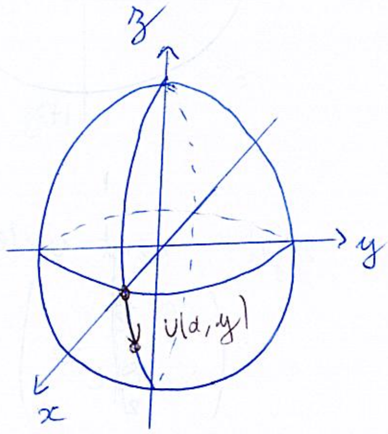
$U(\frac{\pi}{2}, x)\, U(\alpha, y)\, U(-\frac{\pi}{2}, x)$ $\qquad\qquad$ $U(\alpha, z)$

$\longrightarrow$ les 2 font la même chose

* $U(\frac{\pi}{2}, z)\, U(\alpha, x)\, U(-\frac{\pi}{2} z) = U(\alpha, y)$

si on part de l'état de départ $|x\rangle_+$



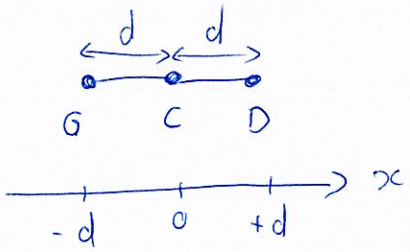


$U(\frac{\pi}{2}, z)\, U(\alpha, x)\, U(-\frac{\pi}{2}, z)$ $\qquad\qquad$ $U(\alpha, y)$

$\longrightarrow$ les 2 font la même chose

2. Molécule triatomique linéaire

1.



exemple : ion triiodure $|\overline{\underline{I}} - \overline{I}^{\ominus} - \overline{\underline{I}}|$

. dans la base $\{|\psi_G\rangle, |\psi_C\rangle, |\psi_D\rangle\}$, $H = \begin{pmatrix} E_0 & -a & 0 \\ -a & E_0 & -a \\ 0 & -a & E_0 \end{pmatrix}$ $\quad a > 0$

→ chaque site pour l'électron a une énergie E_0 et un saut d'un site à un autre (terme de saut) a une énergie $-a$

- les énergies sont les valeurs propres de H car $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$
- $\det(H - \lambda \mathbb{1}_{3\times3}) = \begin{vmatrix} E_0-\lambda & -a & 0 \\ -a & E_0-\lambda & -a \\ 0 & -a & E_0-\lambda \end{vmatrix} = (E_0-\lambda)^3 + 0 + 0 - (E_0-\lambda)a^2 - a^2(E_0-\lambda) - 0$

$$= (E_0-\lambda)^3 - 2(E_0-\lambda)a^2 = (E_0-\lambda)\left((E_0-\lambda)^2 - 2a^2\right) = 0$$

puis $(\lambda - E_0)\left((\lambda - E_0)^2 - 2a^2\right) = 0$

$(\lambda - E_0)(\lambda - E_0 - \sqrt{2}a)(\lambda - E_0 + \sqrt{2}a) = 0$

donc les valeurs propres sont E_0, $E_0 + \sqrt{2}a$, $E_0 - \sqrt{2}a$

- on cherche les vecteurs propres de H
- soit $|\varphi_2\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix}$ le vecteur propre associé à E_0

alors $\begin{pmatrix} E_0 & -a & 0 \\ -a & E_0 & -a \\ 0 & -a & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix}$

donc $\begin{cases} \alpha \cancel{E_0} - \beta a = \cancel{E_0} \alpha \\ -\alpha a + \beta \cancel{E_0} - \gamma a = \cancel{E_0} \beta \\ -\beta a + \gamma \cancel{E_0} = \cancel{E_0} \gamma \end{cases}$

$\begin{cases} -\beta a = 0 \\ -(\alpha+\gamma) a = 0 \\ -\beta a = 0 \end{cases}$

donc $\beta = 0$ et $\alpha = -\gamma$

or la norme de $|\psi_2\rangle$ est 1, donc $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1 = 2\alpha^2$

donc $\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} = -\gamma$

donc $|\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$

- soit $|\psi_3\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix}$ le vecteur propre associé à $E_0 + \sqrt{2} a$

alors $\begin{cases} \alpha \cancel{E_0} - \beta a = (\cancel{E_0} + \sqrt{2} a) \alpha \\ -\alpha a + \beta \cancel{E_0} - \gamma a = (\cancel{E_0} + \sqrt{2} a) \beta \\ -\beta a + \gamma \cancel{E_0} = (\cancel{E_0} + \sqrt{2} a) \gamma \end{cases}$

$\begin{cases} -\beta a = \sqrt{2} a \alpha \\ -(\alpha+\gamma) a = \sqrt{2} a \beta \\ -\beta a = \sqrt{2} a \gamma \end{cases}$

donc $\alpha = \gamma$ et $\beta = -\sqrt{2} \alpha$

or $\| |\psi_3\rangle \|^2 = 1$ donc $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1 = \alpha^2 + 2\alpha^2 + \alpha^2 = 4\alpha^2$

donc $\alpha = \frac{1}{2} = \gamma$ et $\beta = -\frac{\sqrt{2}}{2}$

on vérifie que α, β, γ vérifient bien la 2ème équation : $-(\alpha+\gamma) = \sqrt{2} \beta$

donc $|\psi_3\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

- soit $|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\\ \gamma\end{pmatrix}$ le vecteur propre associé à $E_0 - \sqrt{2}a$

$$\begin{cases} \alpha \cancel{E_0} - \beta a = (\cancel{E_0} - \sqrt{2}a)\,\alpha \\ -\alpha a + \beta \cancel{E_0} - \gamma a = (\cancel{E_0} - \sqrt{2}a)\,\beta \\ -\beta a + \gamma \cancel{E_0} = (\cancel{E_0} - \sqrt{2}a)\,\gamma \end{cases}$$

$$\begin{cases} -\beta a = -\sqrt{2}\,a\,\alpha \\ -(\alpha+\gamma)\,a = -\sqrt{2}\,\beta \\ -\beta a = -\sqrt{2}\,a\,\gamma \end{cases}$$

donc $\alpha = \gamma = \sqrt{2}\,;\beta$

or $\| |\psi_3\rangle \|^2 = 1 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = \alpha^2 + 2\alpha^2 + \alpha^2 = 4\alpha^2$

donc $\alpha = \gamma = \frac{1}{2}$ et $\beta = \frac{\sqrt{2}}{2}$

donc $|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\ \frac{\sqrt{2}}{2}\\ \frac{1}{2}\end{pmatrix}$

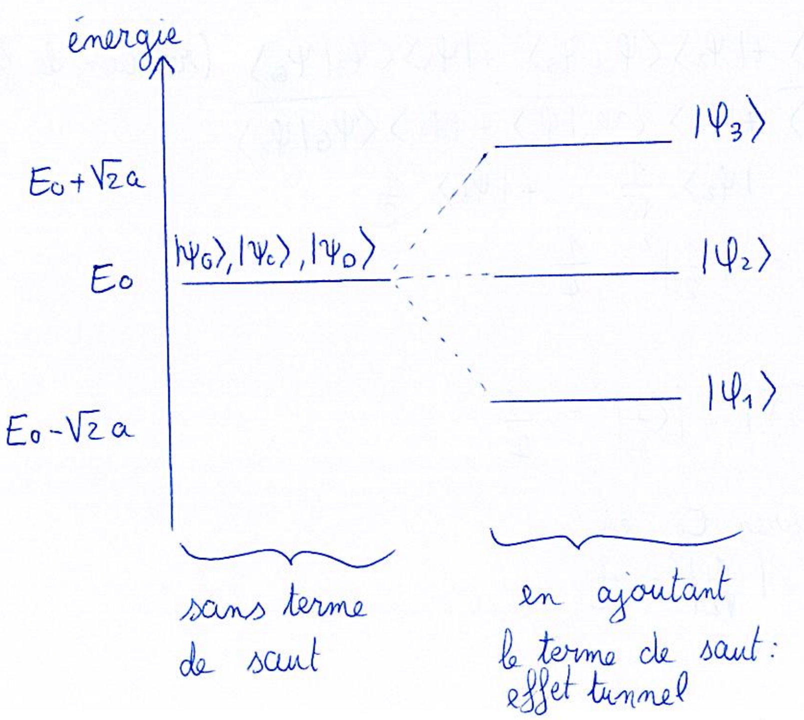
- on vérifique $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle$ sont bien orthogonaux :

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \cancel{\frac{1}{2}\times\frac{1}{\sqrt{2}}} + \cancel{\frac{\sqrt{2}}{2}}\times 0 - \cancel{\frac{1}{2}\times\frac{1}{\sqrt{2}}} = 0$$

$$\langle\psi_3|\psi_2\rangle = \frac{1}{2}\times\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{2}\times 0 - \frac{1}{2}\times\frac{1}{\sqrt{2}} = 0$$

$$\langle\psi_1|\psi_3\rangle = \frac{1}{2}\times\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2}}{2}\times\frac{\sqrt{2}}{2} + \frac{1}{2}\times\frac{1}{2} = \frac{1}{4} - \frac{1}{2} + \frac{1}{4} = 0$$

OK



2. Le système est dans l'état fondamental $|\varphi_1\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \\ 1/2 \end{pmatrix}$, dans la base $\{|\psi_G\rangle, |\psi_C\rangle, |\psi_D\rangle\}$.

La probabilité que l'électron soit en G est:
$|\langle \psi_G | \varphi_1 \rangle|^2 = \left|\frac{1}{2}\right|^2 = \frac{1}{4}$.

La probabilité que l'électron soit en C est:
$|\langle \psi_C | \varphi_1 \rangle|^2 = \left|\frac{\sqrt{2}}{2}\right|^2 = \frac{1}{2}$

La probabilité que l'électron soit en D est:
$|\langle \psi_D | \varphi_1 \rangle|^2 = \left|\frac{1}{2}\right|^2 = \frac{1}{4}$

3. Les énergies possibles sont les états propres de H, donc
$E_0 - \sqrt{2}\,a$, E_0 et $E_0 + \sqrt{2}\,a$

. La probabilité de mesurer $E_0 - \sqrt{2}a$ est:
$|\langle \varphi_1 | \psi_G \rangle|^2$ car la valeur propre $E_0 - \sqrt{2}\,a$ est associée au vecteur propre $|\varphi_1\rangle$

→ 2 possibilité: soit on exprime $|\psi_G\rangle$ dans la base des $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, |\varphi_3\rangle\}$, soit on peut exploiter les propriété du $\langle . | . \rangle$

* possibilité 1:

$|\psi_G\rangle = |\varphi_1\rangle\langle \varphi_1|\psi_G\rangle + |\varphi_2\rangle\langle\varphi_2|\psi_G\rangle + |\varphi_3\rangle\langle\varphi_3|\psi_G\rangle$ (relation de fermeture)

$= |\varphi_1\rangle \overline{\langle \psi_G | \varphi_1\rangle} + |\varphi_2\rangle \overline{\langle \psi_G|\varphi_2\rangle} + |\varphi_3\rangle\overline{\langle \psi_G|\varphi_3\rangle}$

$= |\varphi_1\rangle \frac{1}{2} + |\varphi_2\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} + |\varphi_3\rangle \frac{1}{2}$

donc $|\langle \varphi_1|\psi_G\rangle|^2 = \left|\frac{1}{2}\right|^2 = \frac{1}{4}$

* possibilité 2:

$|\langle\varphi_1|\psi_G\rangle|^2 = |\overline{\langle \psi_G|\varphi_1\rangle}|^2 = \left|\frac{1}{2}\right|^2 = \frac{1}{4}$

. La probabilité de mesurer E_0 est:
$|\langle \varphi_2|\psi_G\rangle|^2 = |\overline{\langle\psi_G|\varphi_2\rangle}|^2 = \left|\frac{1}{\sqrt{2}}\right|^2 = \frac{1}{2}$

. La probabilité de mesurer $E_0 + \sqrt{2}a$ est :

$$| \langle \varphi_3 | \psi_G \rangle |^2 = | \overline{\langle \psi_G | \varphi_3 \rangle} |^2 = | \tfrac{1}{2} |^2 = \frac{1}{4}$$

. Donc $\langle E \rangle = \sum\limits_{\substack{\text{valeurs}\\ \text{propres}}} \lambda_n p(\lambda_n) = (E_0 - \sqrt{2}a) \times \frac{1}{4} + E_0 \times \frac{1}{2} + (E_0 + \sqrt{2}a) \times \frac{1}{4}$

$$\langle E \rangle = E_0 \times \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \right) = E_0$$

. $(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle + \langle E \rangle^2$

or $\langle E^2 \rangle = \sum\limits_{\substack{\text{valeurs}\\ \text{propres}}} \lambda_n^2 p(\lambda_n) = (E_0 - \sqrt{2}a)^2 \times \frac{1}{4} + E_0^2 \frac{1}{2} + (E_0 + \sqrt{2} \cdot a)^2 \times \frac{1}{4}$

$$= \frac{1}{4}\left(E_0^2 - \cancel{2\sqrt{2}a E_0} + 2a^2 + E_0^2 + \cancel{2\sqrt{2}a E_0} + 2a^2\right) + \frac{1}{2} E_0$$

$$= \frac{1}{2} E_0^2 + a^2 + \frac{1}{2} E_0^2 = E_0^2 + a^2$$

donc $(\Delta E)^2 = E_0^2 + a^2 - (E_0)^2 = a^2$

puis $\Delta E = a$

3. <u>Violet cristalisé et vert malachite</u>

1. La matrice de $\hat{H}$ dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ s'écrit :

$$H = \begin{pmatrix} \langle 1|\hat{H}|1\rangle & \langle 1|\hat{H}|2\rangle & \langle 1|\hat{H}|3\rangle \\ \langle 2|\hat{H}|1\rangle & \langle 2|\hat{H}|2\rangle & \langle 2|\hat{H}|3\rangle \\ \langle 3|\hat{H}|1\rangle & \langle 3|\hat{H}|2\rangle & \langle 3|\hat{H}|3\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -A & -A \\ -A & 0 & -A \\ -A & -A & 0 \end{pmatrix}$$

→ c'est la même matrice que l'exercice 2, sauf que cette fois il y peut aussi y avoir des sauts entre $|\psi_G\rangle$ et $|\psi_D\rangle$

2. * pour l'état $|\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle)$

. $\langle E \rangle = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}(\langle 1| + \langle 2| + \langle 3|)\right) \hat{H} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}(|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle)\right)$

$$= \frac{1}{3}\Big(\langle 1|\hat{H}|1\rangle + \langle 1|\hat{H}|2\rangle + \langle 1|\hat{H}|3\rangle + \langle 2|\hat{H}|1\rangle + \langle 2|\hat{H}|2\rangle + \langle 2|\hat{H}|3\rangle + \langle 3|\hat{H}|1\rangle + \langle 3|\hat{H}|2\rangle + \langle 3|\hat{H}|3\rangle\Big)$$

par linéarité à droite et antilinéarité à gauche

$$= \frac{1}{3}(0 - A - A - A + 0 - A - A - A + 0) = -2A$$

$\langle E \rangle = -2A$

• $\Delta E^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$

or $\langle E^2 \rangle = \langle \Phi_1 | \hat{H}^2 | \Phi_1 \rangle$

or $H^2 = H.H = \begin{pmatrix} 2A^2 & A^2 & A^2 \\ A^2 & 2A^2 & A^2 \\ A^2 & A^2 & 2A^2 \end{pmatrix}$

puis $\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = \frac{1}{3} \Big(\langle 1|\hat{H}^2|1\rangle + \langle 1|\hat{H}^2|2\rangle + \langle 1|\hat{H}^2|3\rangle + \langle 2|\hat{H}^2|1\rangle + \langle 2|\hat{H}^2|2\rangle + \langle 2|\hat{H}^2|3\rangle$
$+ \langle 3|\hat{H}^2|1\rangle + \langle 3|\hat{H}^2|2\rangle + \langle 3|\hat{H}^2|3\rangle \Big)$

$= \frac{1}{3} \left(2A^2 + A^2 + A^2 + A^2 + 2A^2 + A^2 + A^2 + A^2 + 2A^2 \right)$

$= \frac{1}{3} \times 12 A^2 = 4A^2$

donc $\Delta E^2 = 4A^2 - (-2A)^2 = 0$

$\Delta E = \sqrt{\Delta E^2} = 0$

* pour l'état $|\Phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle - |3\rangle)$

. $\langle E \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle 2|\hat{H}|2\rangle - \langle 2|\hat{H}|3\rangle - \langle 3|\hat{H}|2\rangle + \langle 3|\hat{H}|3\rangle \right)$

$= \frac{1}{2} \left(0 - (-A) - (-A) + 0 \right) = A$

• $\Delta E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$

or $\langle E^2 \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle 2|\hat{H}^2|2\rangle - \langle 2|\hat{H}^2|3\rangle - \langle 3|\hat{H}^2|2\rangle + \langle 3|\hat{H}^2|3\rangle \right)$

$= \frac{1}{2} \left(2A^2 - A^2 - A^2 + 2A^2 \right) = A^2$

donc $\Delta E^2 = A^2 - (A)^2 = 0$

donc $\Delta E = 0$

* puisque $\Delta E = 0$ pour $|\Phi_1\rangle$ et $|\Phi_2\rangle$, on en déduit que ces 2 états sont des états propres de $\hat{H}$

en effet, si $|x\rangle$ est un état propre de $\hat{H}$:

$\Delta E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \langle x | \underbrace{H . \underbrace{H | x \rangle}_{E|x\rangle}}_{E^2|x\rangle} - \langle x | \underbrace{H | x \rangle}_{E|x\rangle}^2$

$= E^2 \underbrace{\langle x|x\rangle}_{1} - \big(E \underbrace{\langle x|x\rangle}_{1} \big)^2 = E^2 - E^2 = 0$

donc $\Delta E = 0$

$\Rightarrow$ l'énergie d'un état propre de $\hat{H}$ est déterminé avec exactitude

3. On sait que dans la base de vecteurs propres de $\hat{H}$, $\hat{H}$ s'écrit

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 \end{pmatrix}$$

donc $Tr(\tilde{H}) = E_1 + E_2 + E_3$

or la trace d'une matrice est la même si on fait un changement de base, donc $Tr(\tilde{H}) = Tr(H)$

$Tr(H) = 0 + 0 + 0 = 0$

on a déjà trouvé 2 valeurs propres $-2A$ et A

donc $-2A + A + E_3 = 0$ donc $E_3 = A$

- pour trouver le vecteur associé, il suffit de prendre un vecteur qui soit orthogonal à $|\phi_1\rangle$ et $|\phi_2\rangle$, et il sera forcément vecteur propre de $\hat{H}$ associé à la valeur propre E_3. En effet, ces 3 vecteurs formeront une base de l'espace de Hilbert et si les 2 premiers vecteurs sont vecteurs propres de $\hat{H}$, le 3ème aussi

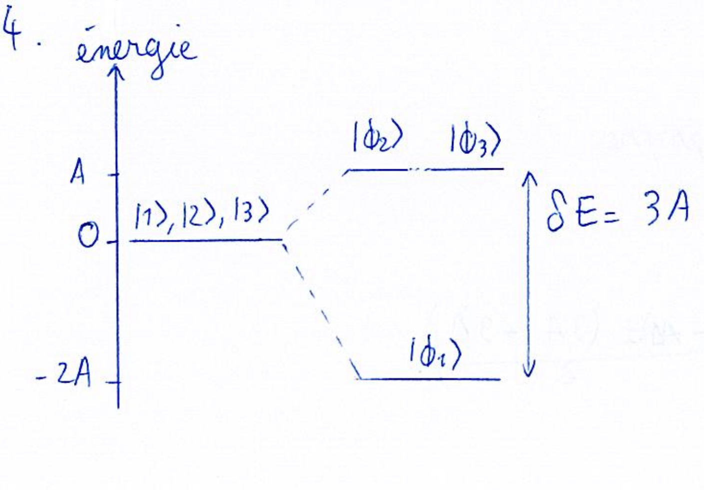
en prenant $|\phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(2|1\rangle - |2\rangle - |3\rangle\right)$, on peut vérifier que

$\langle\phi_1|\phi_3\rangle = \langle\phi_2|\phi_3\rangle = 0$, $\| |\phi_3\rangle \|^2 = 1$

et que $\langle E \rangle = A$ et $\Delta E = 0$

- comme la valeur propre A est dégénérée 2 fois, le sous-espace propre associé est de dimension 2, et toute base de ce sous-espace propre sera des vecteurs propres de $\hat{H}$. Comme il y a une infinité de bases, il y a une infinité de bases propres

4.



si on envoie un photon qui a une énergie $\delta E = 3A$, il peut être absorbé par l'ion et exciter l'ion

or $\delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

donc le photon doit avoir une longueur d'onde

$$\lambda = \frac{hc}{3A} = \frac{6.63e-34 \times 3e8}{3 \times 0{,}75 \times 1{,}6e-19} = 552 \text{ nm}$$

cela correspond au jaune. Donc la couleur que l'on voit est celle complémentaire à celle absorbée, donc le violet.

5. • On a $H = \begin{pmatrix} \Delta & -A & -A \\ -A & 0 & -A \\ -A & -A & 0 \end{pmatrix}$

on calcule le polynome caractéristique :

$$\det(H - \lambda \mathbb{1}_3) = \begin{vmatrix} \Delta - \lambda & -A & -A \\ -A & -\lambda & -A \\ -A & -A & -\lambda \end{vmatrix}$$

$$= (\Delta - \lambda)\lambda^2 - A^3 - A^3 - (\Delta - \lambda)A^2 + \lambda A^2 + \lambda A^2$$

$$= (\Delta - \lambda)\lambda^2 - (\Delta - \lambda)A^2 + 2(\lambda - A)A^2$$

$$= (\Delta - \lambda)(\lambda^2 - A^2) + 2(\lambda - A)A^2 = (\Delta - \lambda)(\lambda - A)(\lambda + A) + 2(\lambda - A)A^2$$

$$= (\lambda - A)\left((\Delta - \lambda)(\lambda + A) + 2A^2\right)$$

$$= (\lambda - A)(\Delta\lambda + \Delta A - \lambda^2 - \lambda A + 2A^2) = -(\lambda - A)\left(\lambda^2 + \lambda(A - \Delta) - A(\Delta + 2A)\right)$$

Les valeurs propres sont :

$* \; A$

$$* \; E_\pm = \frac{-(A - \Delta) \pm \sqrt{(A - \Delta)^2 + 4A(\Delta + 2A)}}{2} = \frac{-(A - \Delta) \pm \sqrt{9A^2 + 2A\Delta + \Delta^2}}{2}$$

$$E_\pm = \frac{-(A - \Delta) \pm \sqrt{(A + \Delta)^2 + 8A^2}}{2}$$

donc A est toujours une valeur propre

• dans la limite $\Delta \ll A$:

$$E_\pm = \frac{-(A - \Delta) \pm 3A\left(1 + \frac{2\Delta}{2 \times 9A}\right)}{2} = \frac{-(A - \Delta) \pm \left(3A + \frac{\Delta}{3}\right)}{2}$$

$$\begin{cases} E_+ = A + \frac{2}{3}\Delta \\ E_- = -2A + \frac{\Delta}{3} \end{cases}$$

$\rightarrow$ on a $\quad E_+ \sim E_1 = A$

$\qquad\qquad E_- \sim E_2 = -2A$

$\Rightarrow$ les énergies ont peu changé de celles où $\Delta = 0$: c'est ce qu'on appelle la théorie des perturbation (voir cours 9), lorsqu'on a $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$ où $W \ll H_0$, les valeurs propres et vecteurs propres de $\hat{H}$ sont ceux de $\hat{H}_0$ avec une petite correction en plus

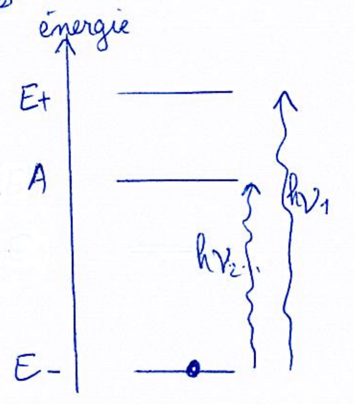
. dans la limite $\Delta \gg A$:

$$E_\pm = \frac{-(A-\Delta) \pm \Delta\left(1 + \frac{2A}{2\Delta}\right)}{2} = \frac{-(A-\Delta) \pm (\Delta + A)}{2}$$

$$\begin{cases} E_+ = \Delta \\ E_- = -A \end{cases}$$

$\Rightarrow$ cette fois, Δ n'est pas petit devant A, donc la théorie des perturbations n'est plus valable. Les vecteurs propres et valeurs propres de $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$ n'ont plus rien à voir avec ceux de $\hat{H}_0$: ils ont été totalement "mélangés" entre eux.

6. Les 3 niveaux sont E_-, E_+, A



Le colorant est dans son état fondamental. Il peut aller dans l'état excité E_+ ou A si on lui envoie de la lumière ayant l'énergie d'une des 2 transition :

il faut que

$$h\nu_1 = \frac{hc}{\lambda_1} = E_+ - E_- \qquad \text{ou} \qquad h\nu_2 = \frac{hc}{\lambda_2} = A - E_-$$

puis $\frac{hc}{\lambda_1} = \sqrt{(\Delta + A)^2 + 8A^2} = \frac{hc}{450\,nm} = 2{,}76\ eV$

puisque $A = 0{,}75\,eV$, $\Delta = \sqrt{(2{,}76\,eV)^2 - 8A^2} - A$

$\Delta = 1{,}02\ eV$

puis $\frac{hc}{\lambda_2} = \frac{3A - \Delta + \sqrt{(A+\Delta)^2 + 8A^2}}{2} = 2{,}00\,eV$

donc $\lambda_2 = 622\ nm$, en bon accord avec les données (620 nm)