Examen de Physique Quantique I

25 Octobre 2018
Phelma PNS 2A / C. Winkelmann

Rotation d'une molécule diatomique

On considère la dynamique d'une molécule diatomique. On note $\mathbf{r}_i$ et m_i la position (au sens classique) et la masse de chacun des deux atomes. Dans le référentiel centré sur le barycentre de la molécule, on a $r_1/m_1 = r_2/m_2 = r_e/(m_1+m_2)$. On supposera que la molécule est parfaitement rigide, et donc que r_e est fixe. On montre en mécanique classique que l'énergie cinétique de rotation $\mathcal{H}$ du système est liée à son moment cinétique $\mathcal{L}$ par la relation $\mathcal{H} = \mathcal{L}^2/(2\mu r_e^2)$, où $\mu = m_1 m_2/(m_1+m_2)$ est la masse réduite. L'étude de la rotation rigide de cette molécule revient donc à celle d'un point ponctuel de masse μ confiné sur une sphère de rayon r_e.

1 Quantification du rotateur rigide

On décrit le système par une fonction d'onde $\psi(\theta,\varphi)$ normée tel que

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \, \sin\theta \, |\psi(\theta,\varphi)|^2 = 1$$

de manière que $|\psi(\theta,\varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi$ représente la densité de probabilité que l'axe orienté du rotateur rigide pointe dans l'angle solide $d\varphi d\theta \sin\theta$

On pose comme hamiltonien du rotateur rigide

$$H = \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r_e^2} \tag{1}$$

où $\mathbf{L}$ est l'opérateur de moment cinétique orbital.

1.1

Ecrivez les coordonnées cartésiennes x, y et z du rotateur rigide en fonction des coordonnées sphériques introduites ci-dessus. Déduisez-en l'action en coordonnées sphériques des opérateurs X, Y et Z respectivement sur la fonction d'onde $|\psi\rangle$.

1.2

Justifiez l'utilisation de la base des harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta,\varphi)$ (notation vectorielle $|l,m\rangle$) pour l'étude de l'hamiltonien (1).

1.3

Donnez les valeurs propres E_l de H en introduisant $B = \frac{\hbar}{4\pi\mu r_e^2}$, appelée constante de rotation.

1.4

Quelle est la dégénérescence d'un niveau E_l ? Quel est l'écart $\Delta_l = E_{l+1} - E_l$ entre deux niveaux ? Tracez un schéma représentant les niveaux, leurs écarts et leur dégénérescence.

1.5

Ecrivez un état $|\psi\rangle$ en toute généralité dans la base des harmoniques sphériques. Explicitez l'évolution temporelle des coefficients $c_{l,m}(t) = \langle l, m|\psi(t)\rangle$ en fonction de leurs valeurs initiales.

1.6

Soit A une observable sans dpendance explicite en temps du système. Calculez $\langle A\rangle(t) = \langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle$ en fonction des éléments de matrice $A_{l,m,l',m'} = \langle l', m'|A|l, m\rangle$ et en introduisant les fréquences (dites *de Bohr*) $\nu_{l,l'} = (E_l - E_{l'})/h$.

1.7

Que dire de $\langle A\rangle(t)$ si A commute avec H ? Votre réponse sera double : d'une part vous vous baserez sur un argument général. Dans un second temps vous montrerez que le résultat de la question 1.6 conduit à la même conclusion.

2 Effet d'un champ électrique sur le rotateur rigide

On admettra la relation suivante

$$\cos\theta \; Y_l^m(\theta,\varphi) = a_{l,m} \; Y_{l-1}^m(\theta,\varphi) + \; a_{l+1,m} \; Y_{l+1}^m(\theta,\varphi) \qquad (2)$$

avec

$$a_{l,m} = \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{4l^2 - 1}}$$

2.1

Calculez l'élément de matrice $\langle l', m'|Z|l, m\rangle$. On introduira les symboles de Kronecker $\delta_{i,j}$.

2.2

Expliquez schématiquement (graphiquement) la forme de l'opérateur Z dans la base des $\{|l, m\rangle\}$.

Soit un nombre quantique n quelconque d'un état initial ainsi le nombre quantique correspondant n' d'un état final. On appelle *règle de sélection* associée à un opérateur A, la condition sur leur différence $\Delta n = n - n'$ qui doit être vérifiée pour que $\langle n'|A|n\rangle$ soit non nul. Donnez les deux règles de sélection associées à l'opérateur Z.

2.3

Reprenez le résultat de la question 1.6 pour $A = Z$. Quelles sont les fréquences de Bohr qui régissent la dynamique ?

2.4

Supposons que le système est initialement dans un état propre du moment cinétique. Calculez $\langle Z\rangle(t)$.

2.5

La situation est différente lorsque le système n'est pas initialement dans un état propre du moment cinétique. Prenons par exemple

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|l, m\rangle + |l + 1, m\rangle\right)$$

Calculez $\langle Z\rangle(t)$.

2.6

On admettra que lorsque la molécule est plongée dans un champ électrique uniforme, elle peut diffuser un photon d'énergie E en un photon d'énergie E' à condition que $(E - E')/h$ soit égale à une fréquence de Bohr. On suppose la molécule illuminée par une source monochromatique de photons d'énergie E_0. En ignorant toutes les autres transitions possibles (électroniques, vibrationnelles,...) que celles entre les états du rotateur, faites une prédiction du spectre d'émission qui sera observé (schéma à l'appui).