

Master de sciences et technologie.

Mécanique quantique appliquée (MU003)

Janvier 2007

Examen (Session 2)
durée 2h

Les deux problèmes sont indépendants.

I- Spectre de l'oxyde de carbone CO

En première approximation, l'énergie d'une molécule diatomique est la somme de l'énergie, \mathcal{E}_n , d'un oscillateur de masse m et de pulsation ω et de l'énergie, \mathcal{E}_j d'un rotateur rigide de moment d'inertie I , constant.

m est la masse réduite (pour la molécule CO, on prendra $m \simeq 1,1 \times 10^{-26}$ kg) tandis que l'on pose $I = mr^2$. On donne, en outre, la vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3 \times 10^8$ m s⁻¹ = 3×10^{10} cm s⁻¹ ainsi que la constante de Planck $h = 2\pi\hbar \simeq 6.63 \times 10^{-34}$ J s, avec $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ J s.

1- Rappeler ce qu'est la masse réduite ainsi que la longueur r .

Donner, en fonction de l'indice entier n et de ω l'expression de l'énergie \mathcal{E}_n . Exprimer \mathcal{E}_j en fonction de l'indice entier j , de I et de \hbar .

2- On suppose que les seules transitions possibles correspondent à des variations, Δj de j d'une unité ($j \rightarrow j' = j + 1$ (branche R : $\Delta j = 1$) ou $j \rightarrow j' = j - 1$ (branche P : $\Delta j = -1$)) et à des variations de n arbitraires. On notera Δn la variation de n et Δj la variation de j , tandis que la valeur initiale de j sera notée j_0 .

Exprimer les nombres d'onde ($1/\lambda$) du spectre d'absorption de la molécule d'oxyde de carbone en fonction de Δn , j_0 et Δj (*N.B.* On remarquera que $\Delta j^2 = 1$).

3- On observe le spectre d'absorption de la molécule d'oxyde de carbone dans deux bandes de fréquences différentes (les figures 1 et 2 données en annexe, représentent les intensités absorbées en fonction du nombre d'onde de la radiation considérée).

a- On suppose la relation $2I\omega \gg \hbar$ et on admet que j_0 n'excède pas quelques unités. En déduire que les raies d'absorption sont observées au voisinage des nombres d'onde $\frac{N}{\lambda_0}$ où N est un entier.

N.B. Dans le cas de la molécule CO, on prendra $\frac{1}{\lambda_0} = 2170$ cm⁻¹.

Donner la valeur Δn correspondant aux diverses raies d'absorption de la figure 1. En déduire la valeur de N dans le cas de la figure 1.

Donner la valeur de N dans le cas de la figure 2.

Déduire de la valeur numérique de $\frac{1}{\lambda_0}$, la valeur numérique de ω .

b₁- On considère le spectre d'absorption de la figure 1. Donner, en fonction de j_0 et Δj , l'expression des nombres d'onde, $\frac{1}{\lambda}$, des raies d'absorption. Donner le signe et la valeur de Δj , en considérant les relations

$\frac{1}{\lambda} > 0$ et $j_0 \geq 0$. Exprimer la séparation, $\left| \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right)_1 \right|$, des raies d'absorption de la figure 1, en fonction de

$I = mr^2$. Mesurer, sur la figure 1, la valeur numérique de $\left| \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right)_1 \right|$.

b₂- On considère le spectre d'absorption de la figure 2. Donner l'expression des nombres d'onde, $\frac{1}{\lambda}$, des raies d'absorption. Comparer $\frac{1}{\lambda}$ à $\frac{2}{\lambda_0}$. En déduire le signe et la valeur de Δj ainsi que la séparation $\left| \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right)_2 \right|$, des raies d'absorption de la figure 2. Mesurer, sur la figure 2, la valeur numérique de $\left| \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right)_2 \right|$.

c- Donner deux estimations numériques de r à partir des résultats des questions **b₁** et **b₂**. commenter la cohérence des résultats.

Vérifier *a posteriori* la relation $2I\omega \gg \hbar$.

II- Evolution d'un moment magnétique.

On considère un système atomique caractérisé par son moment cinétique \vec{J} , tel que \vec{J}^2 reste constant au cours du temps. Ce système possède un moment magnétique $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ où γ est une constante, le rapport gyromagnétique.

1- En s'appuyant sur le théorème de Wigner Eckart, justifier la relation $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$.

Exprimer les valeurs possibles de \vec{J}^2 en fonction de \hbar et du nombre quantique j . Préciser les valeurs possibles de j .

La base de l'espace des états est formée de vecteurs propres communs à \vec{J}^2 et J_z . Donner la propriété mathématique qui permet d'affirmer qu'une telle base existe

Dans la suite du problème, le nombre j est fixé. Donner les valeurs possibles de J_z , projection de \vec{J} suivant l'axe Oz d'un repère galiléen orthonormé.

2- Le moment magnétique est soumis à un champ magnétique, \vec{B} , constant et uniforme. Il admet pour hamiltonien $H = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}$.

L'axe Oz est choisi de telle sorte que $\vec{B} = B \vec{u}_z$ où \vec{u}_z est le vecteur unitaire suivant Oz .

Calculer $H |m\rangle$ où $|m\rangle$ est un vecteur arbitraire de la base précédente, vecteur propre de \vec{J}^2 et de J_z , pour la valeur propre $m\hbar$.

On pose $H = \sum_{m, m'} |m\rangle H_{mm'} \langle m'|$. Préciser l'étendue de variation de m et m' dans la somme précédente.

Déterminer $H_{mm'}$.

3- Déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres de H .

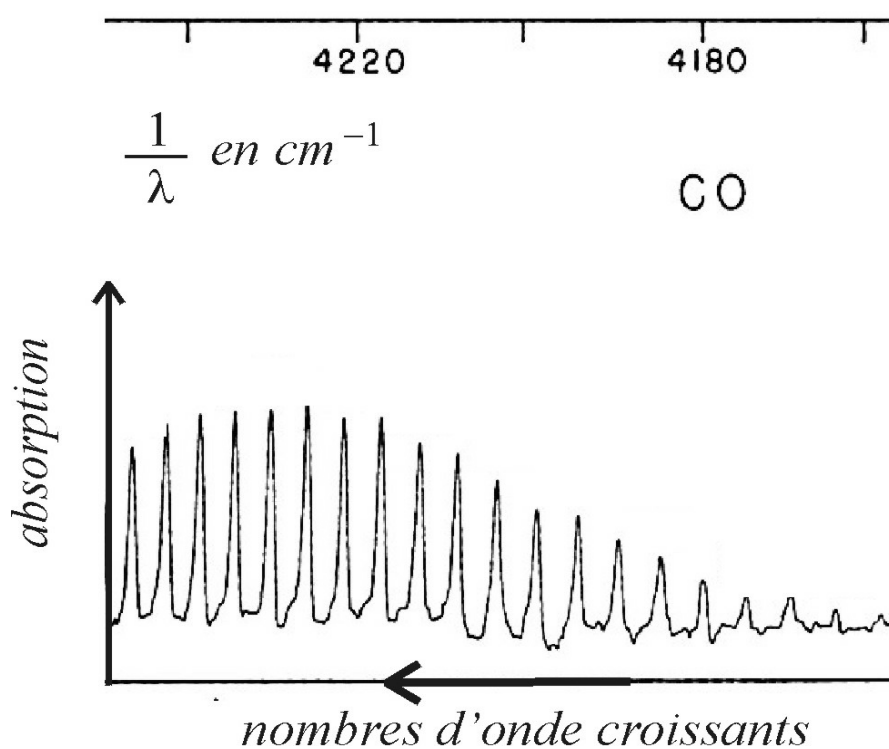
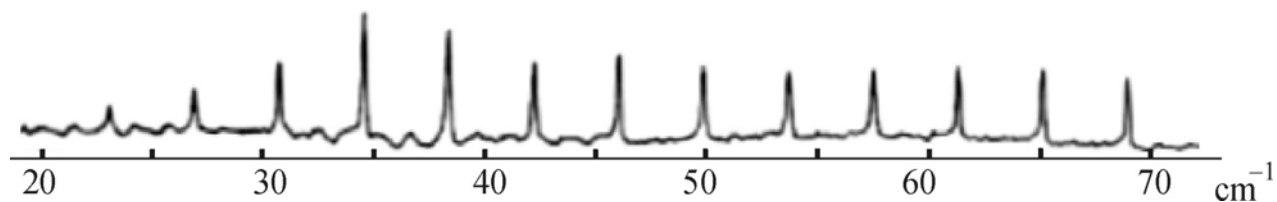
A l'instant $t = 0$, le système est dans l'état normalisé $|\psi\rangle_0 = \sum_m C_m |m\rangle$. Donner l'état du système, $|\psi\rangle_t$ à un instant t , quelconque.

Calculer la valeur moyenne de J_z à l'instant t , en déduire la valeur de $\frac{d\langle \mu_z \rangle}{dt}$.

4- Rappeler, sans le démontrer, le théorème d'Ehrenfest. Retrouver le résultat précédent en utilisant ce théorème.

En utilisant le théorème d'Ehrenfest démontrer la relation $\frac{d\langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \vec{\omega} \wedge \langle \vec{\mu} \rangle$ où $\langle \vec{\mu} \rangle = (\langle \mu_x \rangle, \langle \mu_y \rangle, \langle \mu_z \rangle)$ tandis que $\vec{\omega}$ est un vecteur constant dont on donnera l'expression.

Annexe



Master de sciences et technologie.

Mécanique quantique appliquée (MU003)

Janvier 2006

Examen (Session 2)
corrigé

Spectre de l'oxyde de carbone CO

En première approximation, l'énergie d'une molécule diatomique est la somme de l'énergie, \mathcal{E}_n , d'un oscillateur de masse m et de pulsation ω et de l'énergie, \mathcal{E}_j d'un rotateur rigide de moment d'inertie I , constant. m est la masse réduite (pour la molécule CO, on prendra $m \simeq 1,1 \times 10^{-26}$ kg) tandis que l'on pose $I = \mu r^2$

1- $m = \frac{m_C \times m_O}{m_C + m_O}$, la longueur r est la distance entre C et O. Elle dépend de l'état de rotation (allongement dû à la force centrifuge) mais en première approximation on peut considérer que $r = cte$.

$$\mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_j = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}$$

2- L'énergie du photon absorbé est $E_\phi = \hbar \omega \Delta n + \frac{\hbar^2}{2I} \{(2j_0 + 1) \Delta j + 1\} > 0$ avec $\Delta n = n_{fin} - n_{ini}$ et $\Delta j = j_{fin} - j_{ini} = \pm 1$, tandis que $j_0 = j_{ini}$. Le nombre d'onde est donc $\frac{1}{\lambda} = \frac{E_\phi}{2\pi \hbar c}$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c} \times \Delta n + \frac{\hbar}{4\pi c I} \{(2j_0 + 1) \Delta j + 1\} > 0$$

avec Δn entier quelconque et $j_0 = 0, 1, 2, \dots$ mais Δn et j_0 sont tels que $\frac{1}{\lambda} > 0$.

3- On observe le spectre d'absorption de la molécule d'oxyde de carbone dans l'infra-rouge lointain (figure 1) mais aussi au voisinage des nombres d'onde $\frac{1}{\lambda} = \frac{N}{\lambda_0}$ où N est un entier et $\frac{1}{\lambda_0} = 2170, 21 \text{ cm}^{-1}$.

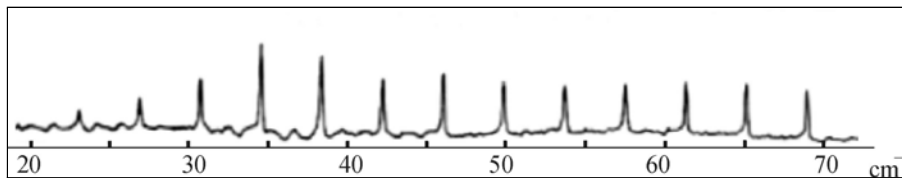


Figure 1.

a- La relation $\frac{\hbar}{4\pi c I} \ll \frac{\omega}{2\pi c}$ est généralement satisfaite. Pour les petites valeurs de j_0 , le spectre est donc

caractérisé par des nombres d'onde $\frac{1}{\lambda} \sim \frac{\omega}{2\pi c} \times \Delta n$; la relation $\frac{1}{\lambda} \simeq \frac{N}{\lambda_0}$ est donc justifiée pour $\Delta n > 0$ avec

$$N = \Delta n \text{ et } 2170 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{\lambda_0} = \frac{\omega}{2\pi c}$$

Le cas de la figure 2 correspond à $\frac{1}{\lambda} \sim \frac{2}{\lambda_0}$ d'où $N = 2$

Le cas de la figure 1 correspond à $\frac{1}{\lambda} \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ soit $\frac{1}{\lambda} \ll \frac{1}{\lambda_0}$ ou encore $\Delta n = 0$. C'est le cas des petits nombres d'onde soit $N = 0$

La relation $\frac{\omega}{2\pi c} = \frac{1}{\lambda_0}$ donne $\omega = 2\pi c \times \frac{1}{\lambda_0} \simeq 4,1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$

b1- Spectre de la figure 1 : $N = \Delta n = 0$ étant fixé, on en déduit $\frac{1}{\lambda} = \frac{\hbar}{4\pi c I} \{(2j_0 + 1) \Delta j + 1\} > 0$.

Les relations $\frac{1}{\lambda} > 0$ et $\Delta j = \pm 1$ avec $j_0 \in \mathbb{N}$ impliquent $\Delta j = +1$. On en déduit $\frac{1}{\lambda} = \frac{\hbar}{2\pi c I} (\ell_0 + 1)$. Deux nombres d'ondes voisins correspondent aux valeurs j_0 et $j_0 \pm 1$ soit $\left| \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right) \right| = \frac{\hbar}{2\pi c I} = \frac{\hbar}{2\pi c m r^2} = \left| \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right) \right|$.

On mesure $\left| \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right) \right|$ sur la figure 1 on trouve $\left| \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right) \right| = \frac{65 - 23}{11} = 3,8 \text{ cm}^{-1} = \left| \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right) \right|$

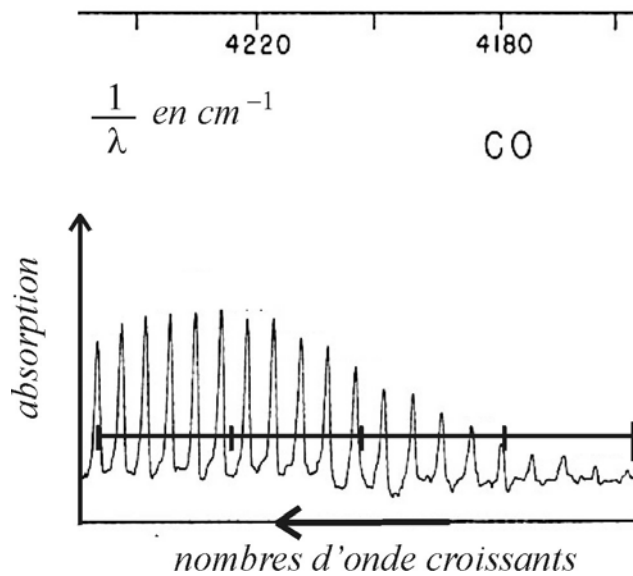
b2- Spectre de la figure 2 : $N = \Delta n = 2$ implique $\frac{1}{\lambda} = \frac{2}{\lambda_0} + \frac{\hbar}{4\pi c I} \{(2j_0 + 1) \Delta j + 1\}$. Cepen-

dant sur la figure 2 on remarque $\frac{1}{\lambda} < \frac{2}{\lambda_0}$ d'où $\frac{\hbar}{4\pi c I} \{(2j_0 + 1) \Delta j + 1\} < 0$. Cette relation n'est possible que pour $\Delta j = -1$, compte tenu des conditions $\Delta j = \pm 1$ avec $j_0 \in \mathbb{N}$. On en déduit $\frac{1}{\lambda} = \frac{2}{\lambda_0} +$

$\frac{\hbar}{4\pi c I} \{-(2j_0 + 1) + 1\} = \frac{2}{\lambda_0} - \frac{\hbar}{2\pi c I} j_0$. Deux raies voisines correspondent à j_0 et $j_0 + 1$ d'où $\left| \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right) \right| = \frac{\hbar}{2\pi c I}$.

Sur la figure 2 On mesure 10 intervalles (un peu moins) pour 40 cm^{-1} . soit $\left| \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right) \right| \sim 4 \text{ cm}^{-1}$.

$\frac{\hbar}{2\pi c I} = 4 \text{ cm}^{-1} \sim 3,8 \text{ cm}^{-1} = \frac{\hbar}{2\pi c I}$: Ces résultats sont cohérents (à 5% près).



c- La question **b1** donne $r = \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi c m \left| \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right)_1 \right|}} \simeq 1,15 \text{ \AA} = r$. La question **b2** donne $r = 1,15 \times \sqrt{\frac{3,8}{4}} \simeq 1,12 \text{ \AA} = r$.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, les résultats sont cohérents (la différence n'excède pas 3%).

N.B. Remarquons que les intervalles s'élargissent vers la droite. C'est dû à l'effet de la déformation centrifuge. Il faut donc se limiter aux faibles valeurs de j c'est à dire aux transitions les plus intenses car les niveaux de j élevés sont moins peuplés (thermiquement) que les niveaux de petits j .

Avec $\frac{\hbar}{2\pi c m r^2} \simeq 3,8 \text{ cm}^{-1}$ il vient $\frac{\hbar}{I} = \frac{\hbar}{m r^2} = 7,3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \ll 4,1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = \omega \Rightarrow 2I\omega \gg \hbar$

Evolution d'un moment magnétique.

On considère un système atomique caractérisé par son moment cinétique \vec{J} , tel que \vec{J}^2 reste constant au cours du temps. Ce système possède un moment magnétique $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ où γ est une constante, le rapport gyromagnétique.

1- Le théorème de Wigner-Eckart implique $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$: relation entre opérateurs vectoriels dans le ss espace où j est constant.

Les valeurs de \vec{J}^2 sont $\hbar^2 j(j+1)$ où $2j \in \mathbb{N}$

La base de l'espace des états formée de vecteurs propres communs à \vec{J}^2 et J_z existe car $[\vec{J}^2, J_z] = 0$.

Les valeurs de J_z sont $m\hbar$ avec $m = -j, -j+1, -j+2, \dots, j-1, j$. Cet intervalle d'indice sera noté I_j

2- $H|m\rangle = -B\gamma J_z|m\rangle = -m\hbar B\gamma|m\rangle$

$H_{mm'} = -m\hbar B\gamma \delta_{m m'}$ avec $m \in I_j$ et $m' \in I_j$. On en déduit $H = -\hbar B\gamma \sum_{m \in I_j} |m\rangle m \langle m|$

3- $|\psi\rangle_0 = \sum_m C_m |m\rangle$ ceci implique $|\psi\rangle_t = \sum_m C_m e^{iB\gamma m t} |m\rangle$

$\langle J_z \rangle = \langle \psi | J_z | \psi \rangle = \langle \psi | \left(\sum_m \hbar m C_m e^{iB\gamma m t} |m\rangle \right)$ avec $\langle \psi | m \rangle = \langle m | \psi \rangle^\dagger = (C_m)^\dagger e^{-iB\gamma m t}$. Il vient

$\langle J_z \rangle = \sum_m \hbar m C_m e^{iB\gamma m t} \times (C_m)^\dagger e^{-iB\gamma m t} = \sum_m \hbar m C_m \times (C_m)^\dagger$ ce qui implique $\frac{d\langle \mu_z \rangle}{dt} = \gamma \frac{d\langle J_z \rangle}{dt} = 0$

4- D'après le théorème d'Ehrenfest il vient

$$\frac{d}{dt} \langle \mu_z \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \mu_z] \rangle$$

avec $[H, \mu_z] = -B[\mu_z, \mu_z] = 0$, ce qui implique $\frac{d}{dt} \langle \mu_z \rangle = 0$

$\frac{d}{dt} \langle \mu_x \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \mu_x] \rangle$ avec $[H, \mu_x] = -B\gamma^2 [J_z, J_x] = -B\gamma^2 i\hbar J_y$ (nous utilisons ici les relations de commutation qui définissent le moment cinétique). D'où $\frac{d}{dt} \langle \mu_x \rangle = \gamma B \langle \mu_y \rangle$.

De même on démontre $\frac{d}{dt} \langle \mu_y \rangle = -\gamma B \langle \mu_x \rangle$. On en déduit

$$\frac{d\langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \vec{\omega} \wedge \langle \vec{\mu} \rangle \text{ avec } \vec{\omega} = -\gamma \vec{B}$$