

Examen de physique quantique I
9 Novembre 2016
PHELMA PNS 2A
C. Winkelmann

La molécule d'ammoniac

Dans la molécule d'ammoniac, de formule NH_3 , les trois atomes d'hydrogène forment un triangle équilatéral qui définit un plan \mathcal{P} . L'atome d'azote définit par rapport à ces trois atomes d'hydrogène le sommet d'une pyramide, qui peut être d'un côté de \mathcal{P} (à gauche sur la Figure 1) ou de l'autre (à droite). Ces deux configurations sont donc symétriques par rapport à \mathcal{P} et sont caractérisés par un dipôle $\pm\vec{d}$ respectivement, perpendiculaire à \mathcal{P} . Nous allons considérer par la suite la dynamique quantique associée aux aller-retours de l'atome d'azote entre ces deux positions, par effet tunnel. Nous négligerons tous les autres effets dynamiques, par exemple de rotation de la molécule. Nous appellerons l'état quantique de la molécule dans ces deux configurations respectivement $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$.

Sans cette dynamique tunnel et en absence de champ électrique, l'hamiltonien de la molécule s'écrit dans la base formée par ces deux vecteurs

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{pmatrix}.$$

- 1.) Commentez et expliquez notamment l'égalité des deux termes diagonaux.
- 2.) On peut alors écrire l'hamiltonien tunnel entre les deux états sous la forme

$$H_T = \begin{pmatrix} 0 & -A \\ -A & 0 \end{pmatrix},$$

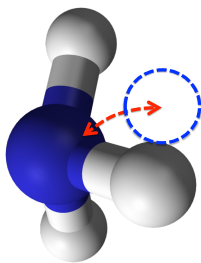


Figure 1: Molécule d'ammoniac. Les trois atomes d'hydrogène définissent le plan \mathcal{P} . L'azote peut se passer de par et d'autre de ce plan, par effet tunnel.

avec $A > 0$ et l'hamiltonien total $H = H_0 + H_T$. Commentez et expliquez.

3.) Donnez les valeurs propres de H ainsi que les vecteurs propres orthonormés associés, que l'on notera $|\chi_+\rangle$ et $|\chi_-\rangle$ par ordre d'énergies croissantes.

4.) Etude pour deux cas de conditions initiales :

Cas 1. Si la molécule est initialement dans l'état quantique $|\chi_-\rangle$, l'atome d'azote est-il plutôt à gauche ou à droite du plan \mathcal{P} ? Quelle est la dynamique de l'état quantique dans ce cas ?

Cas 2. Supposons l'atome d'azote est à gauche de \mathcal{P} à $t = 0$. Quel est l'état quantique de la molécule ? Décrivez qualitativement la dynamique du système, sans faire de calcul.

5.) On plonge maintenant la molécule dans un champ électrique statique $\vec{\mathcal{E}}$, perpendiculaire à \mathcal{P} . L'hamiltonien du système est alors dans la base $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$

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

Commentez et expliquez.

6.) Donnez les nouvelles valeurs propres de H , que l'on notera E_+ et E_- . Tracez la variation de ces énergies en fonction de \mathcal{E} .

7.) Ecrivez H dans la base $\{|\chi_+\rangle, |\chi_-\rangle\}$. On suppose désormais que le champ électrique $\mathcal{E}(t)$ dépend du temps.

8.) Notons $|\psi(t)\rangle$ l'état de la molécule, que l'on peut écrire dans cette base

$$|\psi(t)\rangle = c_+(t) |\chi_+\rangle + c_-(t) |\chi_-\rangle.$$

Ecrivez les deux équations d'évolution couplées des coefficients $c_{\pm}(t)$.

9.) On suppose un champ électrique oscillant à la pulsation ω ,

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \cos(\omega t) = \frac{1}{2} \mathcal{E}_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}).$$

On définit :

$$\omega_+ = (E_0 - A)/\hbar, \quad \omega_- = (E_0 + A)/\hbar, \quad \omega_0 = 2A/\hbar, \quad \omega_1 = d\mathcal{E}_0/\hbar.$$

On définit par ailleurs deux fonctions $\gamma_{\pm}(t)$ telles que $c_{\pm}(t) = \gamma_{\pm}(t) \exp(-i\omega_{\pm}t)$.

Avec les notations introduites ci-dessus, montrez que

$$i \frac{d\gamma_+}{dt} = \frac{\omega_1}{2} [\exp(i(\omega - \omega_0)t) + \exp(-i(\omega + \omega_0)t)] \gamma_-(t),$$

$$i \frac{d\gamma_-}{dt} = \frac{\omega_1}{2} [\exp(i(\omega + \omega_0)t) + \exp(-i(\omega - \omega_0)t)] \gamma_+(t).$$

10.) Il n'y a pas de solution analytique générale à ce système d'équations. Par contre, une solution approximative peut être donnée dans un cas physiquement très intéressant où les deux conditions suivantes sont réunies simultanément:

- le champ électrique est suffisamment faible : $d\mathcal{E} \ll A$, ou de manière équivalente $\omega_1 \ll \omega_0$.
- l'excitation électrique est quasi-résonante : $\omega \approx \omega_0$. Dans ce cas, les termes en $\exp(\pm i(\omega + \omega_0)t) \sim \exp(\pm 2i\omega_0 t)$ varient beaucoup plus rapidement que les termes $\exp(\pm i(\omega - \omega_0)t) = \exp(\pm i\delta t)$, avec $\delta = \omega - \omega_0 \ll \omega, \omega_0$.

Moyennant ces hypothèses on peut utiliser l'approximation dite d'onde tournante (*rotating wave approximation*), qui consiste à négliger ces termes rapides, dont l'effet moyenné dans le temps est négligeable. Montrez que l'on obtient alors

$$i \frac{d\gamma_{\pm}}{dt} = \frac{\omega_1}{2} \exp(\pm i\delta t) \gamma_{\mp}(t).$$

11.) Supposons $|\psi(0)\rangle = |\chi_+\rangle$, c'est-à-dire que la molécule est initialement dans son état fondamental. A $t = 0$ on applique un champ électrique oscillant $\mathcal{E}(t)$, exactement à la fréquence de résonance ($\omega = \omega_0$) et pendant une durée τ . Montrez qu'il est possible de préparer ainsi la molécule dans son état excité $|\chi_-\rangle$ en ajustant la durée τ , que l'on précisera.

12.) On suppose toujours que $|\psi(0)\rangle = |\chi_+\rangle$, mais désormais on n'est plus exactement à résonance : $\delta = \omega - \omega_0 \neq 0$. A partir du résultat de la question 10.), exprimez la probabilité $P_-(t)$ de trouver la molécule dans l'état $|\chi_-\rangle$ à l'instant $t > 0$ dans ce cas. On pourra introduire la pulsation de Rabi, $\Omega = \sqrt{\omega_1^2 + \delta^2}$.

13.) Soit P_-^{\max} le maximum de $P_-(t)$ aux temps positifs. Tracez P_-^{\max} en fonction de ω . Commentez.