Molécule d'ammoniac

1.) Deux états possibles, de même énergie par symétrie :

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

2.) $\langle \varphi_2 | H_T | \varphi_1 \rangle \neq 0$

$\Rightarrow$ $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ couplés par H_T

3.) $$H = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix}$$

$$H \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} E_0 - A \\ -A + E_0 \end{pmatrix} = (E_0 - A) \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_{|\psi_+\rangle}$$

$$H \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} E_0 + A \\ -A - E_0 \end{pmatrix} = (E_0 + A) \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}}_{|\psi_-\rangle}$$

Les états propres de H sont donc des états où le N est <u>délocalisé</u> sur les 2 positions possibles, avec une amplitude soit égale ($|\chi_+\rangle$), soit opposée ($|\chi_-\rangle$).

4.) Cas 1 : $|\psi(0)\rangle = |\chi_-\rangle$

$|\langle\varphi_1|\chi_-\rangle|^2 = 1/2 \Rightarrow$ l'atome de N est autant d'un côté que de l'autre.

$|\psi(0)\rangle$ est un état propre $\Rightarrow$ $|\psi\rangle$ reste dans cet état

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(0)\rangle \, e^{-i(E_0+A)t/\hbar}.$$

Cas 2 : $|\psi(0)\rangle = |\varphi_1\rangle$, pas un état propre

$\Rightarrow |\langle\varphi_1|\psi(t)\rangle|^2$ oscille dans le temps entre 0 et 1, cf. TD1.

5.) nouveau terme : $\begin{pmatrix} +d\mathcal{E} & 0 \\ 0 & -d\mathcal{E} \end{pmatrix}$

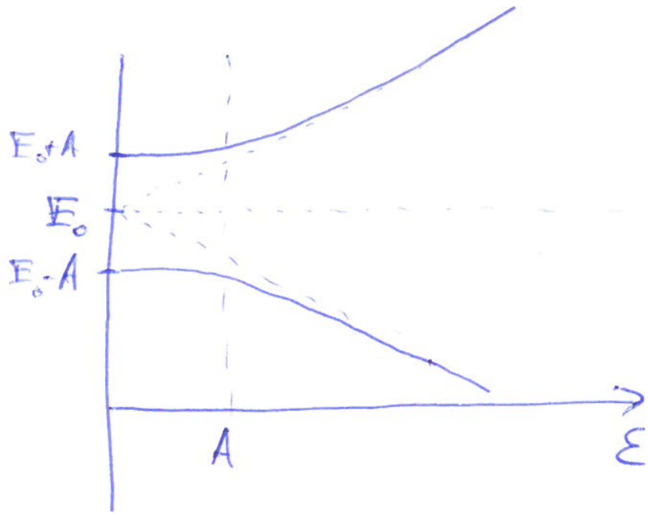
Energie d'un dipôle dans un champ $= \vec{d}\cdot\vec{\mathcal{E}}$

Ici $\vec{d}$ est soit parallèle, soit antiparallèle à $\vec{\mathcal{E}}$, dans $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ respectivement, d'où le changement de signe.

Ceci brise la symétrie entre les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$.

6) $$\mathrm{Det}(H-\lambda I) = (E_0+d\mathcal{E}_0-\lambda)(E_0-d\mathcal{E}_0-\lambda)-A^2$$
$$= (E_0-\lambda)^2-(d\mathcal{E})^2-A^2$$

$$=0 \iff E_0-\lambda = \pm\sqrt{(d\mathcal{E})^2+A^2}$$
$$\lambda = E_0 \pm \sqrt{(d\mathcal{E})^2+A^2}$$
$$= E_\pm$$



Pour $d\mathcal{E} \ll A$
$$E_\pm \simeq E_0 \pm A\left(1+\frac{1}{2}\left(\frac{d\mathcal{E}}{A}\right)^2\right)$$

Pour $d\mathcal{E} \gg A$
$$E_\pm \simeq E_0 \pm d\mathcal{E}$$

7.) $$H|\chi_+\rangle = \begin{pmatrix} E_0+d\mathcal{E} & -A \\ -A & E_0-d\mathcal{E}\end{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} E_0+d\mathcal{E}-A \\ -A+E_0-d\mathcal{E}\end{pmatrix} = (E_0-A)|\chi_+\rangle + d\mathcal{E}|\chi_-\rangle$$

$$\Rightarrow H = \begin{pmatrix} E_0-A & +d\mathcal{E} \\ +d\mathcal{E} & E_0+A\end{pmatrix}_{(|\chi_+\rangle, |\chi_-\rangle)}$$

Les termes de la colonne de droite se déduisent par symétrie de l'hamiltonien et conservation de la trace.

8.) $|\psi(t)\rangle = c_+(t)\,|\chi_+\rangle + c_-(t)\,|\chi_-\rangle$ (4)

$$H|\psi\rangle = i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt}$$

$$\begin{pmatrix} E_0 - A & d\mathcal{E} \\ d\mathcal{E} & E_0 + A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_+ \\ \dot{c}_- \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} (E_0 - A)\, c_+ + d \cdot \mathcal{E}(t) \cdot c_- \\ d \cdot \mathcal{E}(t)\, c_+ + (E_0 + A)\, c_- \end{pmatrix}$$

9.) On a

$$\begin{cases} \omega_+ c_+ + \omega_1 c_- (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})/_2 = i\mathring{c}_+ \\ \omega_1 c_+ (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})/_2 + \omega_- c_- = i\mathring{c}_- \end{cases}$$

$$\mathring{c}_\pm = (\mathring{\gamma}_\pm - i\omega_\pm \gamma_\pm)\, e^{-i\omega_\pm t}$$

$$\begin{cases} \omega_+ \gamma_+ e^{-i\omega_+ t} + \frac{\omega_1 \gamma_-}{2} e^{-i\omega_- t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = i(\mathring{\gamma}_+ - i\omega_+ \gamma_+) e^{-i\omega_\pm t} \\ \frac{\omega_1 \gamma_+}{2} e^{-i\omega_+ t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) + \omega_- \gamma_- e^{-i\omega_- t} = i(\mathring{\gamma}_- - i\omega_- \gamma_-) e^{-i\omega_- t} \end{cases}$$

$\Downarrow$

$$\begin{cases} \omega_+ \gamma_+ + \frac{\omega_1 \gamma_-}{2} e^{-i\omega_0 t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = i(\mathring{\gamma}_+ - i\omega_+ \gamma_+) \\ \frac{\omega_1 \gamma_+}{2} e^{+i\omega_0 t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) + \omega_- \gamma_- = i(\mathring{\gamma}_- - i\omega_- \gamma_-) \end{cases}$$

$\Downarrow$

$$\begin{cases} i\mathring{\gamma}_+ = \frac{\omega_1}{2} \left(e^{-i(\omega + \omega_0) t} + e^{i(\omega - \omega_0) t} \right) \gamma_- \\ i\mathring{\gamma}_- = \frac{\omega_1}{2} \left(e^{+i(\omega + \omega_0) t} + e^{-i(\omega - \omega_0) t} \right) \gamma_+ \end{cases}$$

10.)
$$\begin{cases} i\dot{\gamma}_+ = \frac{\omega_1}{2} e^{i\delta t} \gamma_-(t) \\ i\dot{\gamma}_- = \frac{\omega_1}{2} e^{-i\delta t} \gamma_+(t) \end{cases}$$

11.)
$$|\psi(0)\rangle = |\chi_+\rangle \Rightarrow \quad c_+(0) = \gamma_+(0) = 1$$
$$c_-(0) = \gamma_-(0) = 0$$

$\delta = 0$

$$i\ddot{\gamma}_+ = \frac{\omega_1}{2}\dot{\gamma}_- = \frac{\omega_1}{2i}\cdot\frac{\omega_1}{2}\gamma_+$$

$$\ddot{\gamma}_+ + \left(\frac{\omega_1}{2}\right)^2\gamma_+ = 0$$

$$\Rightarrow \quad \gamma_+(t) = \cos\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right)$$

Pour $\frac{\omega_1 \tau}{2} = \frac{\pi}{2}$, $\gamma_+ = 0 \Rightarrow c_+ = 0$

$\Rightarrow |c_-| = 1$

$\Rightarrow |\psi\rangle = |\chi_-\rangle$

12.) $\delta \neq 0$

$$i\ddot{\gamma}_+ = \frac{\omega_1}{2}\left(i\delta\gamma_- + \dot{\gamma}_-\right)e^{i\delta t}$$
$$= \frac{\omega_1}{2}\left(i\delta\cdot\frac{2}{\omega_1}i\dot{\gamma}_+ + e^{i\delta t}\frac{\omega_1}{2i}e^{-i\delta t}\gamma_+\right)$$
$$= -\delta\dot{\gamma}_+ + \frac{1}{i}\left(\frac{\omega_1}{2}\right)^2\gamma_+$$

$$\gamma_+ = e^{zt}$$

$$iz^2 + \delta z - \frac{1}{i}\left(\frac{\omega_1}{2}\right)^2 = 0$$

$$z^2 - i\delta z + \left(\frac{\omega_1}{2}\right)^2 = 0$$

$$z = \frac{i\delta \pm \sqrt{-\delta^2 - \omega_1^2}}{2} = \frac{i}{2}(\delta \pm \Omega)$$

$$\gamma_+ = \left(\alpha e^{\frac{i\Omega t}{2}} + \beta e^{-\frac{i\Omega t}{2}}\right) e^{\frac{i\delta t}{2}}$$

$$\dot{\gamma}_+ = \left(\alpha \frac{i\Omega}{2} e^{\frac{i\Omega t}{2}} + \beta\left(-\frac{i\Omega}{2}\right) e^{-\frac{i\Omega t}{2}}\right) e^{i\delta t}$$

$$+ \frac{i\delta}{2}\gamma_+$$

$$\gamma_+(0) = 1 \Rightarrow \alpha + \beta = 1$$

$$\dot{\gamma}_+(0) = 0 \Rightarrow (\alpha - \beta)\frac{i\Omega}{2} + \frac{i\delta}{2} = 0$$

$$\begin{cases} \alpha - \beta = -\frac{\delta}{\Omega} \\ \alpha + \beta = 1 \end{cases}$$

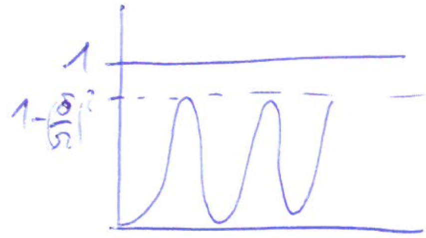
$$\alpha = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\delta}{\Omega}\right)$$

$$\beta = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\delta}{\Omega}\right)$$

$$P_- = 1 - P_+ = 1 - |\gamma_+(t)|^2$$

$$= 1 - \left| \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) - i\frac{\delta}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \right|^2$$

$$= 1 - \left(\cos^2 \frac{\Omega t}{2} + \left(\frac{\delta}{\Omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \right)$$



$$= \left(1 - \left(\frac{\delta}{\Omega}\right)\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$$

13.)

$$P_-^{max} = 1 - \left(\frac{\delta}{\Omega}\right)^2 = \frac{\omega_1^2 + \delta^2 - \delta^2}{\omega_1^2 + \delta^2}$$

$$= \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_1}\right)^2}$$

Lorentzienne de largeur $\sim \omega_1$,
resonante à ω_0