

## 3.2 Système à deux états couplés

[Le Bellac chapitre 5 et Basdevant chapitre 6]

### 3.2.1 Modélisation de la molécule d'ammoniac : espace de Hilbert à deux dimensions

[Voir aussi le problème de la molécule d'éthylène dans la théorie des orbitales de Hückel : Le Bellac p. 138].

La molécule d'ammoniac a une forme pyramidale avec pour sommet un atome d'azote et trois hydrogènes (Fig.3.1a). Deux positions équivalentes du plan formé par les hydrogènes sont possibles et la molécule d'ammoniac peut subir une inversion au prix d'une certaine énergie. On peut modéliser le problème en considérant le centre de masse des trois hydrogènes comme une particule équivalente placée dans un potentiel centré sur la position de l'azote (Fig.3.1b), qu'on peut simplifier en un double puits de potentiel carré. Bien entendu, la molécule a bien d'autres degrés de liberté : elle peut se translater, tourner sur elle même, les liaisons peuvent vibrer, les électrons peuvent être excités... toutefois, la particularité du degré d'inversion et que son état fondamental n'est pas une localisation des hydrogènes par rapport à l'azote. Dans un problème classique, si l'énergie de la particule était inférieure à la barrière de potentiel elle resterait dans l'un des puits, mais dans le cas quantique on sait que la transition peut s'effectuer par passage tunnel. Dans le cas où la barrière de potentiel serait infiniment élevée, on

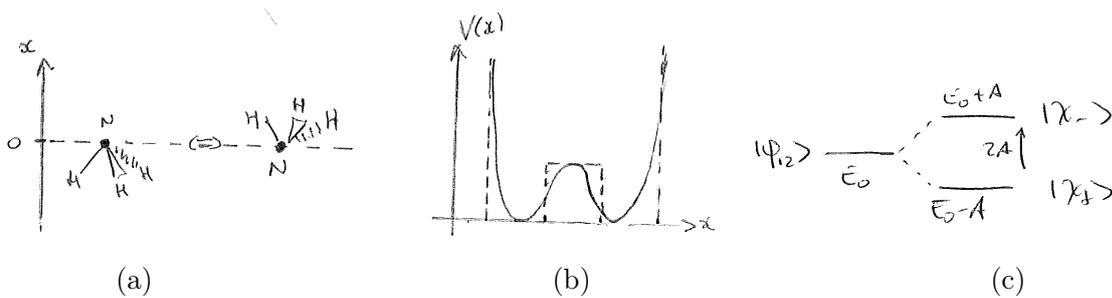


FIGURE 3.1 – Molécule d'ammoniac.

pourrait définir deux états fondamentaux de même énergie  $E_0$  : l'une avec la "particule" dans le puits de gauche  $|\phi_1\rangle$  et l'autre dans le puits de droite  $|\phi_2\rangle$ . Tout état peut être décomposé sur la base  $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle\}$  et peut être représenté par un vecteur

$$|\psi\rangle = a_1 |\phi_1\rangle + a_2 |\phi_2\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}.$$

Le hamiltonien dans le cas d'une barrière infinie est

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

Dans le cas d'une barrière finie, on fait l'hypothèse que cette base est toujours pertinente, donc que les états  $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle\}$  sont peu modifiés, ainsi que leur énergie  $E_0$ . Toutefois, le hamiltonien est nécessairement modifié puisqu'il existe une probabilité de transition d'un état à l'autre

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

A posteriori, on pourra vérifier que  $A \sim 10^{-4}$  eV est faible devant l'énergie typique d'excitations des électrons ( $\sim$  qq eV), aux énergies de vibration ( $\sim$  qq eV) ou encore de rotation ( $\sim 10^{-3}$  eV), justifiant notre approche ne tenant compte que du degré de liberté d'inversion. (Rq : par contre,  $k_B T \sim 0.025$  eV, donc les niveaux de rotation sont thermiquement excités).

Les états  $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle\}$  ne sont donc plus des états stationnaires. Pour trouver les nouveaux états stationnaires on diagonalise le hamiltonien en deux étapes

1. on cherche les valeurs propres  $E_{S/A}$  en résolvant  $\det(H - \lambda I) = 0$ ,
2. on cherche les vecteurs propres associés  $\hat{H}|\chi_{S/A}\rangle = E_{S/A}|\chi_{S/A}\rangle$ .

On trouve

- $|\chi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ ;  $E_S = E_0 - A$ ,
- $|\chi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$ ;  $E_A = E_0 + A$ ,

et l'état fondamental  $|\chi_S\rangle$  est un état délocalisé dans les deux puits de potentiels (Fig.3.1c).

On verra en TD qu'on peut trouver la forme de la fonction d'onde d'une particule dans un double puits de potentiel et que les deux états  $|\chi_{S/A}\rangle$  correspondent à des états dits symétrique  $|\chi_S\rangle$  et antisymétrique  $|\chi_A\rangle$  (Fig.3.2). On verra aussi qu'une particule initialement dans un des puits va osciller au cours du temps entre les deux puits avec une pulsation caractéristique dite de Bohr  $\hbar\omega_0 = 2A$ .

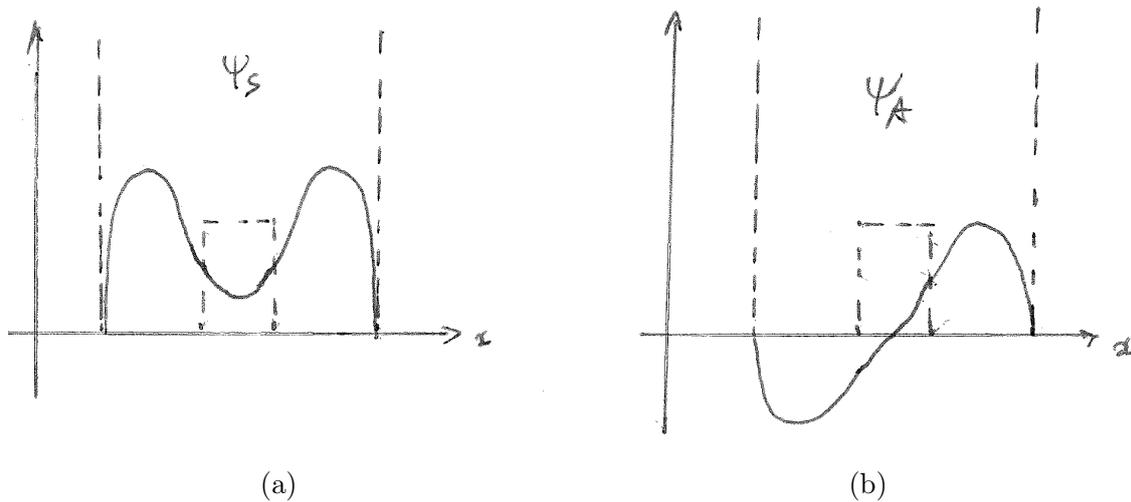


FIGURE 3.2 – Forme des solutions symétrique et antisymétrique du problème du double puits carré.

On peut utiliser maintenant la base  $\{|\chi_S\rangle, |\chi_A\rangle\}$  dans laquelle le hamiltonien est diagonal

$$H = \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix}.$$

### 3.2.2 Effet d'un champ électrique

Dans les configurations présentées en Fig.3.1a), la molécule d'ammoniac présente un moment dipolaire  $\vec{D}$ , dirigé selon l'axe de symétrie de la molécule, orienté de l'azote au plan d'hydrogènes, car l'atome d'azote est électronégatif. En présence d'un champ électrique  $\vec{E}$ , l'énergie potentielle d'interaction avec le dipôle est

$$W = -\vec{D} \cdot \vec{E}.$$

Nous allons définir l'observable  $\hat{W}$  correspondante dans la base  $\{|\chi_S\rangle, |\chi_A\rangle\}$  dans laquelle l'observable moment dipolaire est

$$\hat{D} = d_0 \hat{X} = \begin{pmatrix} 0 & d_0 \\ d_0 & 0 \end{pmatrix},$$

en utilisant l'observable position  $\hat{X}$  puisque le moment dipolaire est porté par l'axe de révolution  $x$  de la molécule (expérimentalement on peut mesurer  $d_0 \sim 3 \times 10^{-11}$  eV/(V/m)). Les états formant notre base ne sont évidemment pas des vecteurs propres de cet opérateur. En utilisant le principe de correspondance, on propose l'interaction champ/dipôle suivante

$$\hat{W} = -\hat{D}\epsilon = \begin{pmatrix} 0 & -\eta \\ -\eta & 0 \end{pmatrix}, \quad \eta = d_0\epsilon,$$

d'où le hamiltonien complet

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & -\eta \\ -\eta & E_0 + A \end{pmatrix}.$$

On résout  $\det(\hat{H} - \lambda I) = 0$  et on trouve les valeurs propres

$$E_{\pm} = E_0 \mp \sqrt{A^2 + \eta^2}$$

dont l'évolution avec  $\eta$  (donc  $\epsilon$ ) est représentée en figure 3.3.

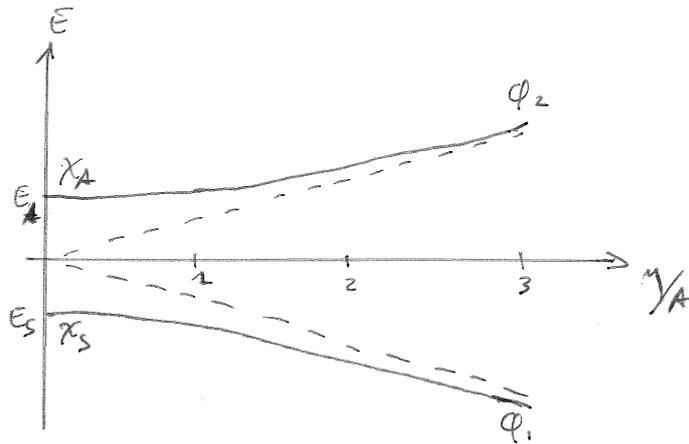


FIGURE 3.3 – Évolution des énergies propres de  $\text{NH}_3$  dans un champ électrique d'amplitude  $\epsilon$ . [Figure reproduite d'après Basdevant et Dalibard.]

**Limite des champs forts :**  $\eta \gg A$

$$E_{\pm} \approx E_0 \pm \eta,$$

et les vecteurs propres sont approximativement  $|\phi_1\rangle$  et  $|\phi_2\rangle$  : le champ force la localisation de la particule pour que le moment dipolaire soit maximal et dans le même sens que lui. On remarquera que  $\epsilon$  ne peut pas être choisi arbitrairement grand si l'on veut garder la validité de notre calcul car il faut conserver  $E_+ - E_- \ll E_1 - E_0$  où  $E_1$  est le premier état excité de la molécule.

**Limite des champs faibles :**  $\eta \ll A$

$$E_{\pm} \approx E_0 \mp A \mp \frac{\eta^2}{2A},$$

et les vecteurs propres sont approximativement  $|\chi_S\rangle$  et  $|\chi_A\rangle$  [Le Bellac p. 161 propose d'expliciter cette approximation].

**Champ inhomogène :** une molécule peut être déviée dans un tel champ sous l'effet d'une force

$$\vec{F}_{\pm} = \pm \vec{\nabla} \left( \frac{\eta^2}{2A} \right),$$

le terme en  $\frac{\eta^2}{2A}$  des énergies  $E_{\pm}$  de la molécule dans un champ homogène pouvant être interprété comme une énergie potentielle d'interaction. On va donc pouvoir sélectionner l'état  $|\chi_S\rangle$  ou  $|\chi_A\rangle$  à l'aide d'un champ inhomogène [Basdevant p. 144 : en pratique on utilise un champ tel qu'un faisceau de molécule soit focalisé pour les états  $A$  et défocalisé pour les états  $S$ ].

### 3.2.3 Champ oscillant et effet Maser

#### Champ oscillant

On place maintenant la molécule dans un champ oscillant

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \cos(\omega t) = \frac{1}{2} \epsilon_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) , \quad \epsilon_0 > 0 .$$

Dans la base  $\{|\chi_S\rangle, |\chi_A\rangle\}$

$$H(t) = \begin{pmatrix} E_0 - A & d_0 \epsilon(t) \\ d_0 \epsilon(t) & E_0 + A \end{pmatrix} .$$

Nous ne cherchons plus des états stationnaires et il nous faut résoudre

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle ,$$

avec

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} c_S(t) \\ c_A(t) \end{pmatrix} ,$$

d'où le système d'équations

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dc_S}{dt} &= (E_0 - A)c_S + d_0 \epsilon(t) c_A , \\ i\hbar \frac{dc_A}{dt} &= (E_0 + A)c_A + d_0 \epsilon(t) c_S . \end{aligned}$$

Pour  $\epsilon_0 = 0$

$$\begin{aligned} c_S(t) &= c_S(0) \exp(-i\omega_S t) , \quad c_A(t) = c_A(0) \exp(-i\omega_A t) , \\ \omega_S &= \frac{E_0 - A}{\hbar} , \quad \omega_A = \frac{E_0 + A}{\hbar} . \end{aligned}$$

Un esprit fin et éclairé ne manquera pas de voir dans ce résultat en l'absence de champ une suggestion pour le changement de variables

$$c_S(t) = \gamma_S(t) \exp(-i\omega_S t) , \quad c_A(t) = \gamma_A(t) \exp(-i\omega_A t) ,$$

(c'est la méthode de la variation de la constante) qui nous amène aux équations d'une bien agréable simplicité (bien qu'elles ne soient pas solubles analytiquement)

$$\begin{aligned} 2i \frac{d\gamma_S}{dt} &= \gamma_A \omega_1 \left( e^{i(\omega - \omega_0)t} + e^{-i(\omega + \omega_0)t} \right) , \\ 2i \frac{d\gamma_A}{dt} &= \gamma_S \omega_1 \left( e^{i(\omega + \omega_0)t} + e^{-i(\omega - \omega_0)t} \right) , \end{aligned}$$

où  $\omega_0 = 2A/\hbar$ ,  $\omega_1 = d_0 \epsilon_0 / \hbar$  et  $\omega$  est la pulsation du champ électrique. Nous sommes en présence d'oscillations forcées présentant des résonances à  $\omega = \pm \omega_0$ . Au voisinage de cette résonance on peut se ramener à un système d'équations exactement solubles qui s'appliquent également à la résonance magnétique [Basdevant chapitre 6 et 12, Le Bellac p.150]. Pour cela, on fait l'hypothèse

$$\omega_1 \ll \omega_0 \equiv d_0 \epsilon \ll A ,$$

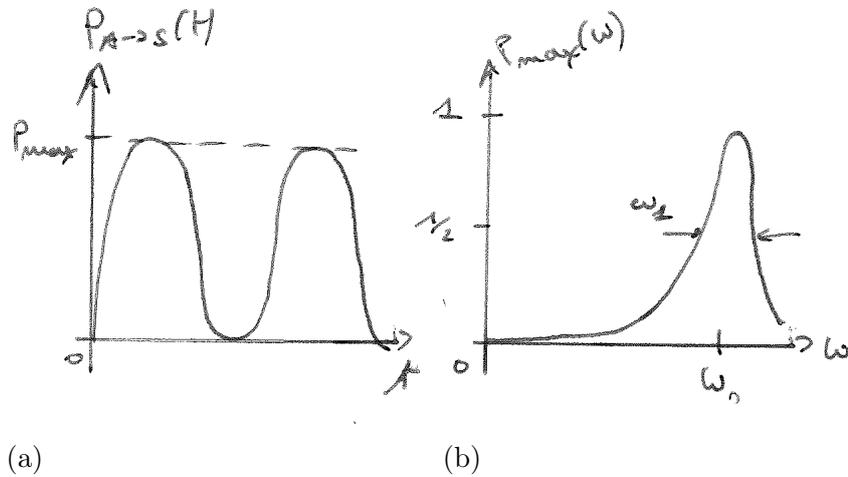


FIGURE 3.4 – Probabilité de transition de la molécule d’ammoniac dans un champ oscillant.

qui assure que les solutions  $\gamma_{A/S}$  seront lentement variables devant  $\omega_0$  puisque

$$\left| \frac{d\gamma_{S/A}}{dt} \right| \sim \omega_1 |\gamma_{S/A}| \ll \omega_0 |\gamma_{S/A}| .$$

Comme nous nous sommes placés près de la résonance,  $|\omega - \omega_0| \ll \omega_0$ , on peut faire l’approximation que les termes en

$$e^{\pm i(\omega + \omega_0)t} \sim e^{\pm i2\omega_0 t} ,$$

oscillent vite par rapport aux autres et leur effet moyen est donc négligeable. Les équations deviennent alors solubles (avec encore un peu de travail [Basdevant p.206, Le Bellac p. 151])

$$2i \frac{d\gamma_S}{dt} = \gamma_A \omega_1 e^{i(\omega - \omega_0)t} ,$$

$$2i \frac{d\gamma_A}{dt} = \gamma_S \omega_1 e^{-i(\omega - \omega_0)t} . \quad (3.12)$$

### Probabilité de transition

Considérons une molécule initialement dans l’état  $A$  et calculons la probabilité de passage de l’état  $A$  à l’état  $S$  après un temps  $t$

$$P_{A \rightarrow S}(t) \approx \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \sin^2 \left( \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \frac{t}{2} \right) .$$

Cette probabilité oscille dans le temps (Fig.3.4a) et son amplitude  $P_{\max}(\omega)$  dépend de la pulsation du champ électrique. Elle a un comportement résonant (3.4b) autour de  $\omega_0$ . À  $\omega = \omega_0$ , une molécule préparée dans l’état  $A$  transite de manière certaine vers l’état  $S$  si elle est soumise pendant une durée

$$\frac{\omega_1 T}{2} = \frac{\pi}{2} \implies T = \frac{\pi}{\omega_1} .$$

En se désexcitant, la molécule échange avec le champ électromagnétique une énergie  $2A = E_A - E_S$  sous la forme de photons de fréquence  $\nu = \omega_0/2\pi$ . On parle d’émission stimulée.