

**MÉCANIQUE QUANTIQUE**  
**TRAVAUX DIRIGÉS Nos. 7 (Durée : 2\* 1 h )**

## Système à deux niveaux

### Généralités

On considère un système physique de Hamiltonien  $\widehat{H}_0$  possédant deux états propres  $|\phi_1\rangle$  et  $|\phi_2\rangle$  d'énergies  $E_1$  et  $E_2$ . On rajoute une perturbation extérieure  $\widehat{W}$  à  $\widehat{H}_0$ .

1. Donner la représentation matricielle de  $\widehat{W}$  et de  $\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{W}$  dans la base  $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ . On notera les éléments de matrice correspondants  $W_{ij}$  et  $H_{ij}$ .  $H_0$  est évidemment diagonal dans la base  $(|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle)$ . a priori  $W$  ne l'est pas, mais correspondant à un opérateur physique il est hermitique.

Par conséquent

$$W = \begin{vmatrix} W_{11} & W_{12} \\ W_{12}^* & W_{22} \end{vmatrix}$$

et

$$H = \begin{vmatrix} E_1 + W_{11} & W_{12} \\ W_{12}^* & E_2 + W_{22} \end{vmatrix}$$

2.  $|\phi_1\rangle$  et  $|\phi_2\rangle$  sont ils des états stationnaires de  $\widehat{H}$ ?  
*A priori non, car ce ne sont pas des états propres de  $\widehat{H}$ .*
3. Calculer les vecteurs propres  $|\psi_+\rangle, |\psi_-\rangle$  et valeurs propres de  $H$  dans la base  $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ . On exprimera a priori les coordonnées de  $|\psi_+\rangle$  et  $|\psi_-\rangle$  sous la forme :

$$|\psi_+\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\phi_1\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\phi_2\rangle$$

$$|\psi_-\rangle = -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\phi_1\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\phi_2\rangle$$

et on donnera  $\theta$  et  $\phi$

*On diagonalise  $\widehat{H}$  suivant la technique usuelle du polynôme caractéristique. Après résolution de l'équation du second degré on trouve deux valeurs propres*

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + W_{11} + W_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22})^2 + 4|W_{12}|^2}$$

*On pourrait trouver les vecteurs propres par calcul direct, mais l'allure de ces valeurs propres nous donne envie d'écrire  $\widehat{H}$  sous forme de demi-sommes et demi-différences :*

$$H = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + W_{11} + W_{22}) \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} + \frac{1}{2}(E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22}) \begin{vmatrix} 1 & \frac{2W_{12}}{E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22}} \\ \frac{2W_{12}^*}{E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22}} & -1 \end{vmatrix}$$

(les termes diagonaux apparaissent naturellement par la mise en facteur).

On voit sur cette équation que  $\widehat{H}$  et

$$K = \begin{vmatrix} 1 & \frac{2W_{12}}{E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22}} \\ \frac{2W_{12}^*}{E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22}} & -1 \end{vmatrix}$$

ont les mêmes vecteurs propres, qui sont nettement plus faciles à calculer dans le cas de  $K$ .

Si l'on pose

$$\tan \theta = \frac{2|W_{12}|}{E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22}}$$

et  $W_{12} = |W_{12}|e^{i\phi}$

soit

$$K = \begin{vmatrix} 1 & \tan \theta e^{i\phi} \\ \tan \theta e^{-i\phi} & -1 \end{vmatrix}$$

les valeurs propres en sont  $E_{\pm} = \pm \frac{1}{\cos \theta}$  et les vecteurs propres

$$|\psi_+ \rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\phi_1 \rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\phi_2 \rangle$$

$$|\psi_- \rangle = -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\phi_1 \rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\phi_2 \rangle$$

comme demandé. Si l'on n'avait pas été capable de mener ce calcul au bout, on aurait pu assumer ce résultat pour la suite.

4. En inversant ces formules, donner  $|\phi_1 \rangle (t)$ . En déduire la probabilité de trouver le système dans l'état  $|\phi_2 \rangle$  à l'instant  $t$ . (Formule de Rabi)

La base des vecteurs propres étant manifestement orthonormée, elle s'inverse trivialement en prenant la transposée de la conjuguée de la matrice de passage :

$$|\phi_1 \rangle (t=0) = \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\psi_+ \rangle - \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\psi_- \rangle$$

Pour trouver la dépendance en temps, on remarque que  $|\psi_{\pm} \rangle$  étant des vecteurs propres de  $H$ , ils ont une évolution triviale en temps par des facteurs de Bohr :

comme

$$i\hbar \frac{\partial |\psi_{\pm} \rangle}{\partial t} = \widehat{H} |\psi_{\pm} \rangle = E_{\pm} |\psi_{\pm} \rangle$$

$$|\psi_{\pm} \rangle (t) = e^{-\frac{E_{\pm} t}{\hbar}} |\psi_{\pm} \rangle (0)$$

par la résolution de l'équation différentielle simple avec comme condition initiale  $|\psi_{\pm}\rangle = |\psi_{\pm}\rangle(0)$ .

En substituant on a donc

$$|\phi_1\rangle(t) = \cos\frac{\theta}{2}e^{i\phi/2}e^{-\frac{E_+t}{\hbar}}|\psi_+\rangle(0) - \sin\frac{\theta}{2}e^{i\phi/2}e^{-\frac{E_-t}{\hbar}}|\psi_-\rangle(0)$$

La probabilité  $P$  de trouver le système dans l'état  $|\phi_2\rangle$  à l'instant  $t$  vaut

$$P = |\langle\phi_2|\phi_1(t)\rangle|^2$$

(ici l'on suppose que le système était dans l'état  $|\phi_1\rangle(t=0)$  à  $t=0$ .)

Sur la matrice de passage donnant les vecteurs propres on voit que

$$\langle\phi_2|\psi_+\rangle = \sin\frac{\theta}{2}e^{i\phi/2}$$

et

$$\langle\phi_2|\psi_-\rangle = \cos\frac{\theta}{2}e^{+i\phi/2}$$

donc

$$\langle\phi_2|\phi_1(t)\rangle = e^{i\phi/2} \left( \cos\frac{\theta}{2}e^{-\frac{E_+t}{\hbar}} \sin\frac{\theta}{2}e^{i\phi/2} - \sin\frac{\theta}{2}e^{-\frac{E_-t}{\hbar}} \cos\frac{\theta}{2}e^{+i\phi/2} \right)$$

soit

$$\langle\phi_2|\phi_1(t)\rangle = e^{i\phi} \sin\frac{\theta}{2} \cos\frac{\theta}{2} (e^{-\frac{E_+t}{\hbar}} - e^{-\frac{E_-t}{\hbar}})$$

Finalement

$$P = \sin^2\theta \sin^2\left(\frac{E_+ - E_-}{\hbar}t\right)$$

en remarquant que  $\sin\theta = \sin 2\frac{\theta}{2}$  et en appliquant la formule d'Euler pour les sinus.

Cette formule s'appelle la formule de Rabi. On peut remarquer que si la perturbation est nulle extradiagonalement ( $\theta = 0$ ) la probabilité de sauter d'un état à l'autre est nulle elle aussi.

### Maser ammoniac

On modélise la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$  par une pyramide dont N occupe un des sommets; pour des raisons de symétrie on peut supposer que le Hamiltonien du système peut être ramené à une fonction simple de  $x$ , distance entre le plan défini par les trois atomes d'hydrogène et l'atome d'azote.

L'énergie potentielle est prise comme un puits infini symétrique de largeur  $2a$  au milieu duquel se trouve une barrière de hauteur  $V_0$  située entre  $-a + b/2$  et  $a - b/2$ .

Le système est assimilé à une particule fictive de masse  $m$ .

1. Donner l'allure des premières fonctions propres et énergies propres de ce système de hamiltonien  $\widehat{H}_0$ .

*on a deux puits infinis, dans lesquels on retrouve les résultats du TD 4 dans chaque puits : énergies approximativement en  $n^2$  avec  $n$  entier et fonctions propres sinusoïdales s'annulant aux bords du puits.*

*Dans la barrière de hauteur  $V_0$  on retrouve le cas de l'effet tunnel (solution en exponentielle réelle), et il faut raccorder la solution aux deux solutions dans les puits.*

2. Détailler particulièrement le cas des quatre niveaux d'énergie la plus basse  
*Détaillons l'expression des fonctions d'onde dans les deux puits :*

$$\psi(x) = A_{\pm} \sin k(b + a/2 \pm x)$$

*avec  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$   
 et entre les puits*

$$\psi(x) = B_1 \cosh(qx) + B_2 \sinh(qx)$$

*avec  $q = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$*

*Cette dernière forme de la fonction d'onde correspond à l'effet tunnel entre les deux puits ; la molécule, classiquement "coincée dans un des états de déploiement du parapluie" peut spontanément passer à travers la barrière et a une probabilité non nulle de passer d'un état à l'autre du déploiement ("parapluie" déployé dans un sens ou dans l'autre) ce qui serait impossible en mécanique classique.*

*Remarquons que vu la symétrie du problème la fonction d'onde est soit paire, soit impaire, (vu que  $|\psi|^2$  est pair) et que donc  $A_+ = \pm A_-$  et  $B_1 = 0$  ou  $B_2 = 0$ .*

*Comme dans les TD précédents on raccorde les fonctions d'onde et leurs dérivées au bord du puits ; pour la solution paire*

$$\begin{aligned} A \sin(k_p a) &= B_1 \cosh(q_p(b - \frac{a}{2})) \\ -Ak \cos(k_p a) &= B_1 q \sinh(q_p(b - \frac{a}{2})) \end{aligned}$$

*soit*

$$\tan(k_p a) = -\frac{k_p}{q_p} \tanh^{-1}(q_p(b - \frac{a}{2}))$$

*de même pour la solution impaire*

$$\tan(k_i a) = -\frac{k_i}{q_i} \tanh(q_i(b - \frac{a}{2}))$$

*Ces équations transcendantes peuvent être résolues numériquement ou graphiquement.*

*On constate donc qu'on obtient pour les plus bas niveaux une alternance de niveaux pairs et impairs.*

3. Dans le cas  $V_0 \rightarrow \infty$ , on suppose qu'à  $t = 0$  le système est dans une superposition à part égale des deux premiers niveaux. On ajoute alors une perturbation  $\widehat{W}$  dont la matrice est antidiagonale dans la base des deux premiers niveaux, avec des coefficients égaux à  $-A$ . Reprendre le calcul des fonctions propres, comparer à la question précédente à l'aide des résultats généraux établis plus haut. Donner la probabilité d'être dans l'un des deux états au temps  $t$ .

*Si  $V_0 \rightarrow \infty$  le problème se simplifie car la fonction d'onde est nulle entre les deux puits ; le membre de droite des équations en  $\tanh$  tend vers 0, les niveaux les plus bas tendent donc vers la même valeur  $k$  telle que*

$$\tan(ka) = 0$$

*soit*

$$k = \frac{n\pi}{a}$$

*avec  $n$  entier strictement positif, et l'on retrouve le cas de la barrière infinie séparant les deux puits, avec des niveaux pairs et impairs doublement dégénérés. Remarquons toutefois que quantiquement, la molécule peut être dans une superposition d'états propres (somme des deux premiers états propres par exemple) et donc à la fois à gauche et à droite d'une barrière de hauteur infinie ! (la question étant cependant de comment obtenir un de ces états).*

*Si l'on ajoute la perturbation  $\widehat{W}$  de matrice*

$$\widehat{W} == \begin{vmatrix} 0 & -A \\ -A & 0 \end{vmatrix}$$

*il faut diagonaliser le Hamiltonien de la molécule qui s'exprime dans la base des deux premiers niveaux  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  (dégénérés, correspondant à la molécule dans l'état "repliée à gauche" ou "repliée à droite", de même énergie  $E_1$ ) comme*

$$\widehat{H} == \begin{vmatrix} E_1 & -A \\ -A & E_1 \end{vmatrix}$$

*avec*

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

*Les valeurs propres de  $\widehat{H}$  sont trivialement  $E \pm A$  : on voit que la perturbation lève la dégénérescence des niveaux et que l'on retrouve un résultat similaire à la question précédente (avec  $V_0$  fini) .*

*Si à  $t = 0$  on est par exemple dans une superposition normalisée par  $\sqrt{2}$  des deux états propres (si on considère uniquement un état propre donc stationnaire on n'aurait pas d'évolution intéressante) au temps  $t$*

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_1\rangle e^{\frac{i(E_1+A)t}{\hbar}} + |\psi_2\rangle e^{\frac{i(E_1-A)t}{\hbar}}$$

*et donc la probabilité  $P$  d'être dans l'état  $|1\rangle$  vaut*

$$P = | \langle 1(t) | \psi(t) \rangle |^2 = \sin^2\left(\frac{At}{\hbar}\right)$$

résultat que l'on obtient soit par calcul direct en exprimant  $|\psi_1\rangle$  dans la base  $|1\rangle, |2\rangle$  soit en appliquant la formule de Rabi trouvée dans la première partie du TD. ( $\tan\theta \rightarrow \infty$  donc  $\sin\theta = 1$ ). On trouve donc que sous l'effet de la perturbation (ou de  $V_0$ ) la molécule d'ammoniac a tendance à s'inverser périodiquement, avec une fréquence élevée, qui se trouve être dans le domaine des ondes radio. Le premier maser (ancêtre du laser) a ainsi été fabriqué en forçant un ensemble de molécules d'ammoniac à se retourner simultanément après les avoir préparées dans un des états.

4. On considère désormais un opérateur  $\widehat{D}$  diagonal dans la base des deux premiers niveaux, de valeurs propres  $+\eta$  et  $-\eta$ . Diagonaliser  $\widehat{H}_0 + \widehat{W} + E \times \widehat{D}$  où  $E$  est un réel. On notera les fonctions propres  $|\psi_+\rangle$  et  $|\psi_-\rangle$ . Calculer les valeurs moyennes de  $\widehat{D}$  dans ces deux états.

La matrice de  $\widehat{H}$  s'exprime désormais

$$\widehat{H} = \begin{vmatrix} E_1 + \eta E & -A \\ -A & E_1 - \eta E \end{vmatrix}$$

dont les valeurs propres sont  $E_{\pm} = E_1 \pm \sqrt{A^2 + \eta^2 E^2}$ . On voit que le champ électrique  $E$  a tendance à désymétriser le puits pour "favoriser" un des deux états de repliements. C'est ainsi qu'on peut obtenir à l'aide d'un champ fort ("pompage") une population dissymétrique des deux états et l'effet maser après excitation à faible puissance par la fréquence de résonance de la molécule : l'ensemble des molécules bascule dans l'autre état en émettant une onde cohérente de très forte puissance.

En reprenant les résultats de la première partie

$$|\psi_+\rangle = \cos\frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\phi_1\rangle + \sin\frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\phi_2\rangle$$

$$|\psi_-\rangle = -\sin\frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\phi_1\rangle + \cos\frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\phi_2\rangle$$

or ici  $\phi = 0$  (terme extradiagonal réel) et  $\tan\theta = \frac{-A}{\eta E}$ .

Calculons les valeurs moyennes de  $\widehat{D}$

$$\langle \psi_+ | \widehat{D} | \psi_+ \rangle = (\cos\frac{\theta}{2} \langle \phi_1 | + \sin\frac{\theta}{2} \langle \phi_2 |) \begin{vmatrix} \eta & 0 \\ 0 & -\eta \end{vmatrix} (\cos\frac{\theta}{2} |\phi_1\rangle + \sin\frac{\theta}{2} |\phi_2\rangle)$$

$$\langle \psi_+ | \widehat{D} | \psi_+ \rangle = (\cos\frac{\theta}{2} \langle \phi_1 | + \sin\frac{\theta}{2} \langle \phi_2 |) (\eta \cos\frac{\theta}{2} |\phi_1\rangle - \eta \sin\frac{\theta}{2} |\phi_2\rangle)$$

$$\langle \psi_+ | \widehat{D} | \psi_+ \rangle = \eta (\cos^2\frac{\theta}{2} - \sin^2\frac{\theta}{2})$$

*en vertu de l'orthonormalité des états propres,  
et finalement*

$$\langle \psi_+ | \widehat{D} | \psi_+ \rangle = \eta \cos \theta = \langle \psi_- | \widehat{D} | \psi_- \rangle = -\frac{\eta^2 E}{A^2 + \eta^2 E^2}$$

*On trouve donc un moment dipolaire opposé au signe du champ électrique,  
et qui augmente avec celui-ci. Remarquons que nous avons ainsi calculé de  
façon quantique (et au delà du premier ordre) la polarisabilité de la molécule  
d'ammoniac.*

*Remarques :  $\widehat{D}$  correspond à l'opérateur « dipolaire électrique » et  $E$  à un champ  
électrique extérieur.  $E$  permet donc de sélectionner les molécules d'ammoniac qui  
sont plutôt dans un des deux états .*