

Molécule d'ammoniac

March 11, 2024

Objectifs

- Appliquer des principes de la mécanique quantique à un exemple célèbre : le MASER à NH_3 [1].
- Appréhender la problématique de la mesure en mécanique quantique.
- La généralisation du MASER au LASER [2], opérant dans d'autres gammes de fréquence est tout à fait possible.

1 Introduction

Il existe de nombreuses situations physiques où le potentiel auquel est soumise une particule possède plusieurs minima et présente l'allure d'une succession de puits. Dans le cas le plus simple, on a un puits double. Un exemple standard est celui de la molécule d'ammoniac NH_3 si l'on s'intéresse à la position de l'atome d'azote N (en bleu sur la fig. 1) par rapport au plan défini par les trois atomes d'hydrogène H (en rouge sur la fig. 1). La forme de la molécule est pyramidale ce qui veut dire que l'atome N est en équilibre (par rapport aux forces de liaison moléculaires) lorsqu'il se trouve à une distance déterminée des trois atomes H. Comme le montre la fig. 1, il existe deux positions d'équilibre, symétriques par rapport au plan, soit deux minima de la fonction potentiel $V(x)$. Classiquement, si l'énergie E de la molécule est plus faible que V_0 , la particule fictive représentée par le centre de gravité des trois hydrogènes demeure dans un des deux puits, gauche (G) ou droite (D) : la molécule ne se retourne pas. En revanche, d'un point de vue quantique, cela n'est plus vrai et nous allons le démontrer.

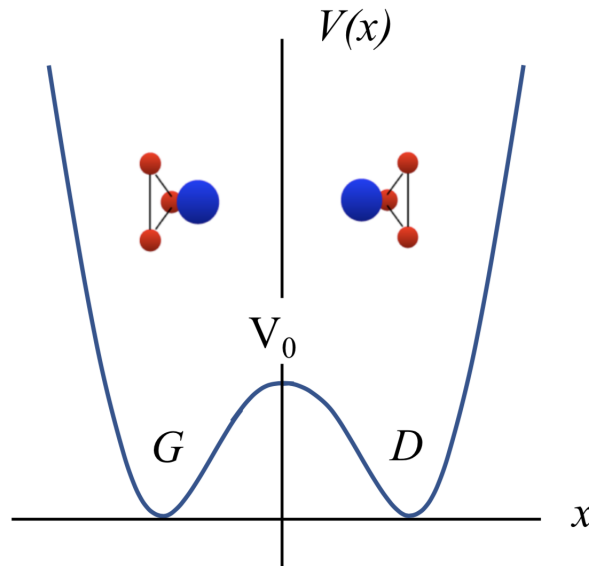


Figure 1: Potentiel effectif ressenti par la particule fictive représentant le barycentre du triangle des atomes d'hydrogènes

Le potentiel $V(x)$ étant de symétrie paire, les solutions de l'équation de Schrödinger sont soit symétriques (S) soit anti-symétriques (A). On note $|\psi_S\rangle$ et $|\psi_A\rangle$ les deux états d'énergie E_S (état fondamental de plus basse énergie) et E_A (premier niveau excité) avec $E_A - E_S = 2A$ et $E_S + E_A = 2E_0$.

¹Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation

²Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

De plus on peut combiner linéairement les vecteurs $|\psi_S\rangle$ et $|\psi_A\rangle$, et définir deux états localisés :

$$|\psi_G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_S\rangle - |\psi_A\rangle) \quad (1)$$

$$|\psi_D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_S\rangle + |\psi_A\rangle) \quad (2)$$

où $|\psi_G\rangle$ décrit un état où la probabilité de présence de la particule centre du triangle des hydrogènes est concentrée à gauche, alors que la localisation est à droite pour $|\psi_D\rangle$. Dans la suite de l'énoncé, on approximera la probabilité d'être à droite ou à gauche par la probabilité d'être dans les états $|\psi_D\rangle$ ou $|\psi_G\rangle$. Ces états localisés représentent les deux configurations de la molécule, mais ce ne sont pas des états stationnaires. Les seuls états stationnaires du système seront considérés dans toute la suite comme étant $|\psi_S\rangle$ et $|\psi_A\rangle$, ce qu'on va justifier question ???. Les fonctions d'ondes correspondantes sont représentées sur la fig. 2

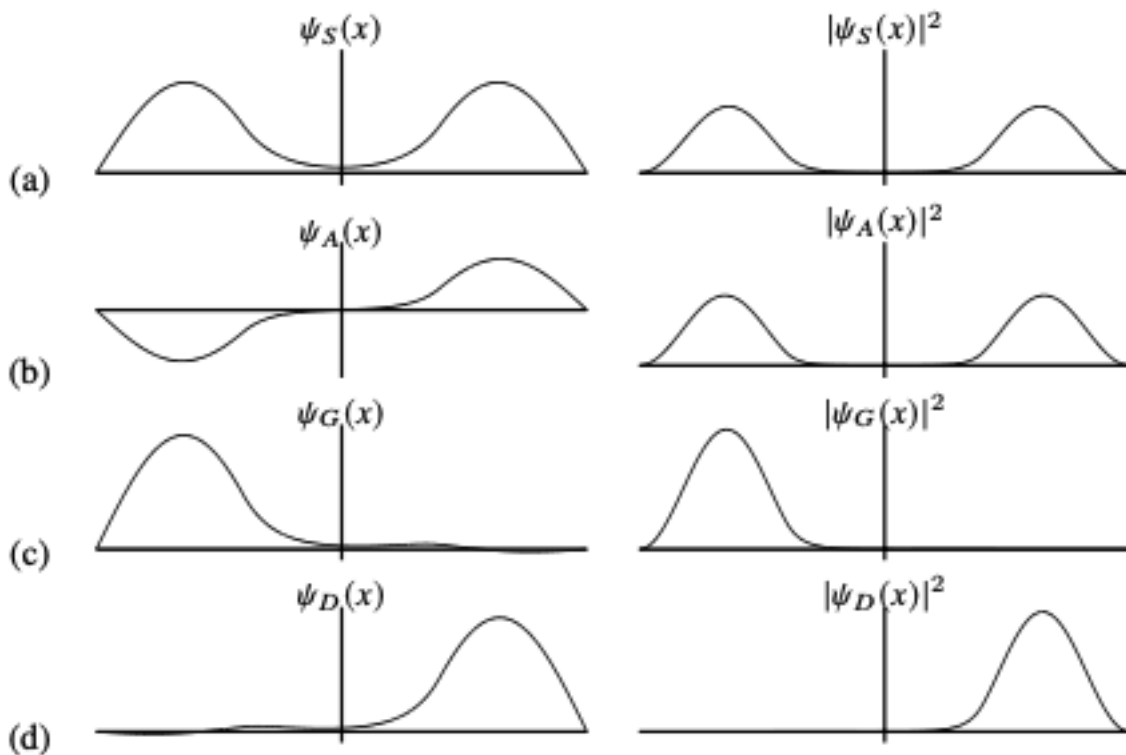


Figure 2: Solution symétrique (a) et antisymétrique (b) de plus basse énergie dans le puits double modélisant la molécule NH_3 . Les figures (c) et (d) décrivent des états où pratiquement toute la probabilité de présence est concentrée à gauche pour $|\psi_G\rangle$ et à droite pour $|\psi_D\rangle$. Elles correspondent aux configurations classiques ie., molécule à droite, molécule à gauche.

Méthode et plan du TD

On rappelle la méthode générale de résolution de ce type de problème :

- (Déterminer le hamiltonien $|H\rangle\langle H|$ du système étudié.)
- (Déterminer les états stationnaires et les énergies possibles en résolvant $|H\rangle\langle H| |\psi\rangle = E |\psi\rangle$.)
- Ce travail a déjà été partiellement fait ci-dessus, les deux premiers états stationnaires et leur énergie sont donnés.
- On reformule le hamiltonien sous forme de matrice en dimension finie.
- Si on cherche l'évolution du système à partir d'un état initial $|\psi_0\rangle$:

- le décomposer sur la base des états stationnaires : $|\psi_0\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle$;
- on écrit directement : $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} |\phi_n\rangle$.

- Pour connaître les probabilités de toute mesure à l'instant t :
- déterminer la base $\{|\phi_n\rangle\}$ des états d'arrivée après mesure ;
- la probabilité d'obtenir le résultat n est $|\langle\phi_n|\psi(t)\rangle|^2$ (en supposant $|\psi\rangle$ et $|\phi_n\rangle$ normés) ;
- l'état du système après la mesure est $|\phi_n\rangle$;
- l'espérance des résultats de mesure d'une grandeur associée à l'observable A , pour un système dans l'état $|\psi\rangle$, est : $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$.
- Ce sont ces derniers points qui seront applicables dans ce TD.

2 Questions

(1) On considère une population de molécules de NH_3 à l'équilibre thermique à $T = 100\text{K}$. On verra en cours de physique statistique que cela signifie que : les molécules se répartissent dans des états d'énergie définie (donc stationnaires) ; si on note N_i le nombre moyen de molécules dans un état d'énergie E_i , alors $\frac{N_i}{N_j} = e^{(E_j - E_i)/k_B T}$ (loi de Boltzmann), où $k_B T$ à 100K vaut environ $8.6e - 3\text{eV}$.

Comparer les populations des niveaux E_A et E_S , sachant que $E_A - E_S = 2A = 10^{-4}\text{ eV}$. Comparer avec le niveau suivant $E_1 = E_S + 0.12\text{ eV}$. Conclusion ? Justifier que pour l'étude d'une de ces molécules, on peut se restreindre aux seuls états $|\psi_S\rangle$ et $|\psi_A\rangle$ (et leurs combinaisons linéaires), donc un espace de Hilbert de dimension 2.

(2) Ecrire le Hamiltonien de la molécule d'ammoniac sous forme d'une matrice H_0 dans la base $\{|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle\}$, puis une matrice H_1 dans la base $\{|\psi_D\rangle, |\psi_G\rangle\}$.

(3) On note $|\psi(t)\rangle$ le vecteur d'état du système, et on suppose qu'à $t = 0$ on a $|\psi(0)\rangle = |\psi_D\rangle$. Ecrire l'évolution de $|\psi(t)\rangle$ à un instant ultérieur $t > 0$.

(4) Exprimer $|\psi(t)\rangle$ dans la base $\{|\psi_D\rangle, |\psi_G\rangle\}$. Quelle est la probabilité $P(|\psi_D\rangle)$ de trouver le résultat $|\psi_D\rangle$ à l'instant t ? En déduire que la molécule se retourne périodiquement. Il y a une oscillation périodique entre les deux puits par effet tunnel à la pulsation $\omega = 2A/\hbar$. (Et non pas A/\hbar parce que c'est le module au carré des coefficients qui donne les probabilités.) C'est un effet totalement non classique. Dans le cas spécifique de la molécule NH_3 , on l'appelle inversion de la molécule d'ammoniac qui se retourne périodiquement comme un parapluie à la pulsation ω .

(5) Calculer la fréquence ν et la période de retournement T_0 . A quel domaine de longueur d'onde correspond cette fréquence ?

(6) Quelles sont les valeurs de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ et l'écart-type ΔE dans l'état $|\psi(0)\rangle$? Conclusions.

(7) En supposant qu'on a trouvé le résultat $|\psi_D\rangle$, quel est l'état $|\psi(T + \varepsilon)\rangle$ immédiatement après la mesure ($0 < \varepsilon \ll 1$) ?

(8) On effectue sur le même système une série de N mesures successives aux instants $t = T/N, 2T/N, \dots, (N-1)T/N, T$. Quelle est la probabilité $P_N(T)$ de trouver que toutes ces mesures donnent le même résultat $|\psi_D\rangle$? Que vaut $P_N(T)$ dans la limite d'un très grand nombre de mesures, $N \rightarrow \infty$? Commenter le résultat ; vous paraît-il vraisemblable ?

A Pour aller plus loin (hors TD)

La molécule NH_3 possède un moment dipolaire permanent \vec{D} porté par l'axe de la molécule et dirigé de N vers le plan des contenant les trois atomes H. Lorsque la molécule passe de l'état $|\psi_D\rangle$ à $|\psi_G\rangle$, il y a renversement du moment dipolaire.

(1) Montrer que dans les états stationnaires $|\psi_S\rangle$ et $|\psi_A\rangle$, il n'y a pas de moment dipolaire permanent.

En l'absence de champ électrique, la molécule oscille périodiquement entre l'état $|\psi_D\rangle$ et l'état $|\psi_G\rangle$, ce qui implique l'absence de moment dipolaire moyen. En effet, si on associe au moment dipolaire l'opérateur \hat{D} tel que :

$$\hat{D}|\psi_D\rangle = D|\psi_D\rangle$$

et,

$$\hat{D}|\psi_G\rangle = -D|\psi_G\rangle$$

Ecrivons la matrice de \hat{D} dans la base $\{|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle\}$ soit,

$$\hat{D}|\psi_S\rangle = \hat{D}\left(\frac{|\psi_D\rangle + |\psi_G\rangle}{\sqrt{2}}\right) = \hat{D}|\psi_A\rangle$$

et,

$$\hat{D}|\psi_A\rangle = \hat{D}\left(\frac{|\psi_D\rangle - |\psi_G\rangle}{\sqrt{2}}\right) = \hat{D}|\psi_S\rangle$$

d'où,

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

Les éléments diagonaux étant nuls, la valeur moyenne du moment dipolaire dans les états $|\psi_S\rangle$ et $|\psi_A\rangle$ est nulle ie., $\langle\psi_S|\hat{D}|\psi_S\rangle = 0$ et $\langle\psi_A|\hat{D}|\psi_A\rangle = 0$.

(2) On place alors la molécule dans un champ électrique \vec{E} dirigé suivant x . Rappeler l'expression classique de l'énergie d'interaction avec la molécule. Déterminer les valeurs propres et vecteurs propres du Hamiltonien en présence du champ, en fonction de E . Effectuer une représentation graphique. Conclusions.

En physique classique, l'énergie potentielle d'un dipôle dans un champ électrique est $-\vec{D} \cdot \vec{E}$. Elle se rajoute au potentiel préexistant. En physique quantique, principe de correspondance : pour trouver le hamiltonien, on remplace les grandeurs physiques par les opérateurs. En présence d'un champ électrique, il faut rajouter au potentiel l'énergie électrique, on obtient donc un nouvel Hamiltonien : $H = H_0 + W$ dont la matrice s'écrit :

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

Où F est la composante de \vec{E} sur l'axe x . Les valeurs propres se déduisent du polynôme caractéristique

$$E_{\pm} = E_0 \pm \sqrt{A^2 + F^2 D^2}$$

En considérant un champ électrique nul ($F = 0$), on retrouve bien les deux niveaux d'énergie E_A et E_S . On cherche maintenant à déterminer les états $|\psi_{-}\rangle$ et $|\psi_{+}\rangle$ tels que $H|\psi_{-}\rangle = E_{-}|\psi_{-}\rangle$ et $H|\psi_{+}\rangle = E_{+}|\psi_{+}\rangle$. On pose $|\psi_{-}\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ toujours dans la base $\{|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle\}$, on trouve On trouve

$$\beta = \frac{FD}{A + \sqrt{A^2 + F^2 D^2}} \alpha$$

Puis en posant,

$$\tan \theta = \frac{FD}{A + \sqrt{A^2 + F^2 D^2}}$$

les valeurs normées des composantes du vecteur d'état s'écrivent

$$|\psi_{-}\rangle = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix}$$

De la même manière pour $|\psi_{+}\rangle$, on trouve la relation

$$\alpha = -\frac{A - \sqrt{A^2 + F^2 D^2}}{FD} \beta$$

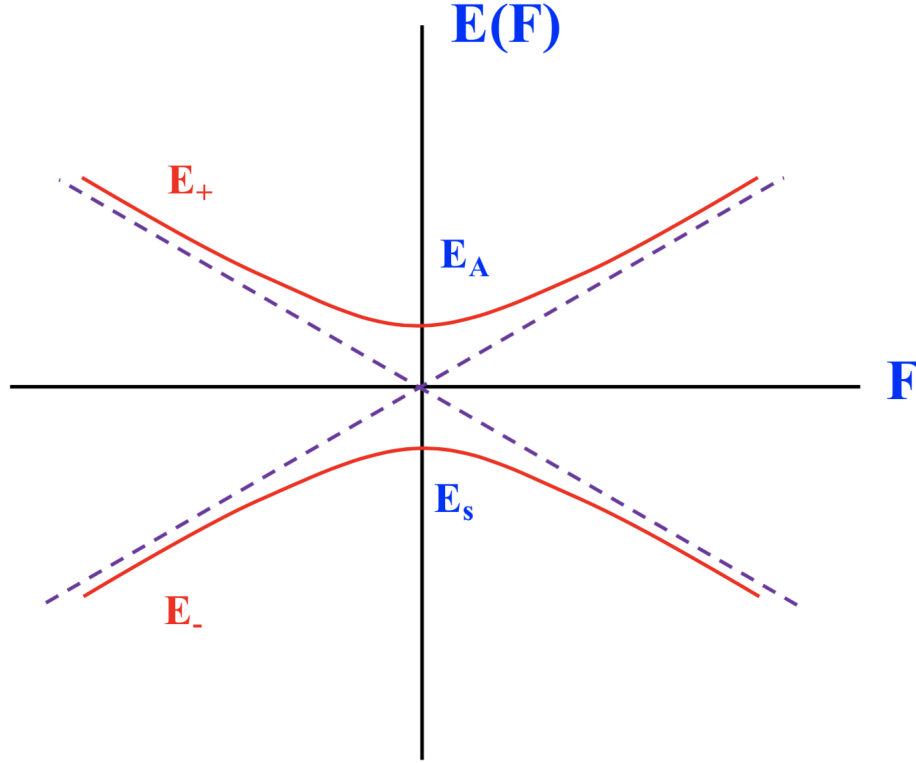


Figure 3: Energies propres de la molécule NH_3 dans un champ électrique $F\vec{e}_x$.

soit,

$$|\psi_+\rangle = \begin{pmatrix} \sin \theta \\ -\cos \theta \end{pmatrix}$$

La Fig. 3 montre la représentation graphique des énergies propres.

(3) On suppose le champ électrique faible ($D\|\vec{E}\|/A \ll 1$). Donner un ordre de grandeur des champs concernés par cette approximation. Déterminer la valeur moyenne du moment dipolaire dans chacun des états propres. Discuter l'évolution de ces états propres en fonction de $\|\vec{E}\|$.

On se place dans la limite d'un champ très faible ($FD \ll A$), cela correspond donc un à champ électrique tel que $F \ll 10^6$ V/m. La valeur moyenne du moment dipolaire sur l'état $|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ est $\langle \psi | \hat{D} | \psi \rangle = 2\alpha\beta D$. Ainsi, pour les deux états $|\psi_{\pm}\rangle$, sachant que pour un champ électrique faible $\tan \theta \sim \sin \theta \sim FD/2A$ et $\cos \theta \sim 1$, on trouve

$$\langle D_{\pm} \rangle = \mp 2D \sin \theta \cos \theta = \mp \frac{FD^2}{A}$$

En effectuant un développement limité à l'ordre 2, on obtient pour les valeurs propres,

$$E_{\pm} = E_0 \pm A \sqrt{1 + \frac{F^2 D^2}{2A^2}} \sim E_{A,S} \pm \frac{F^2 D^2}{2A}$$

L'écart énergétique obtenu relativement au cas où il n'y a pas de champ appliqué est en F^2 . Cette dépendance est due au fait que l'énergie électrique est proportionnelle à F , donc la moitié de l'exposant est expliquée. Par ailleurs, cette énergie est due à l'existence d'un dipôle induit par le champ ; on vient de montrer que la valeur moyenne de ce dipôle induit n'est pas nulle mais proportionnelle au champ lui-même. Pour les états propres à l'ordre 0 on a,

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \sin \theta |\psi_S\rangle - \cos \theta |\psi_A\rangle \sim -|\psi_A\rangle \\ |\psi_-\rangle &= \cos \theta |\psi_S\rangle + \sin \theta |\psi_A\rangle \sim |\psi_S\rangle \end{aligned}$$

A l'ordre 1, on a $\sin \theta \sim FD/2A$ et $\cos \theta \sim 1$, donc en fonction des différentes configurations on trouve

$$|\psi_{\pm}\rangle = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 \mp \frac{FD}{2A} \right) |\psi_D\rangle \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 \pm \frac{FD}{2A} \right) |\psi_G\rangle$$

Remarques :

- 1) En régime de champ fort, les états propres du Hamiltonien correspondent à une molécule presque complètement polarisée. Les énergies sont approximativement linéaires dans le champ, comme pour un dipôle classique. Entre ces deux cas limites, les deux effets sont en compétition pour déterminer les états propres du Hamiltonien total. Le terme de transition A, dû à l'effet tunnel, symétrise la structure de NH_3 et favorise les états $|\psi_S\rangle$ ou $|\psi_A\rangle$.
- 2) On peut montrer que l'application d'un gradient de champ permet de trier les deux ensembles de molécules ie., de séparer les molécules suivant qu'elles sont dans l'état $|\psi_+\rangle \sim |\psi_A\rangle$ ou $|\psi_-\rangle \sim |\psi_S\rangle$.
- 3) On peut ensuite sélectionner les molécules qui sont dans l'état $|\psi_A\rangle$, d'énergie E_A . On fait passer ces molécules, dans une cavité résonante où règne un champ électrique $F = F_0 \cos(\omega t)$. On montre que la probabilité de transition $P_{ABS}(t)$ qu'au bout du temps t ces molécules, sous l'influence du champ oscillant, soient passées dans l'état $|\psi_S\rangle$ oscille (Fig. 4a) dans le temps entre 0 et une valeur maximale P_{max} . Il s'agit d'une oscillation de Rabi. Lorsqu'on fait varier la pulsation ω du champ appliqué, la probabilité maximale P_{max} a un comportement résonant avec un maximum égal à 1 pour $\omega = \omega_0$ (Fig. 4b). La largeur à mi-hauteur est notée $2\omega_1$.
- 4) Si la fréquence du champ est accordée au voisinage de la résonance, c'est-à-dire $|\omega - \omega_0| \ll \omega_1$, pratiquement toutes les molécules se vident au bout du temps $T = \pi/\omega_1$. Cette émission d'énergie se fait sous la forme d'un rayonnement électromagnétique de fréquence $\nu = \omega_0/2\pi = 24 \text{ GHz}$. Nous venons de mettre en évidence le phénomène d'émission stimulée. Plus ω_1 est faible, plus la courbe de résonance de la Fig. 4b est étroite, et plus le temps qu'il faut pour restituer l'énergie est grand.

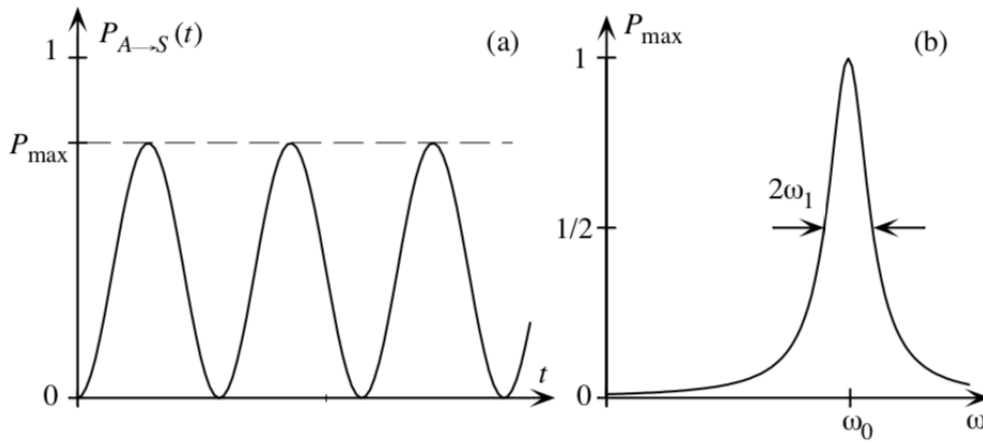


Figure 4: Oscillation de Rabi. (a) : Probabilité de trouver la molécule dans l'état $|\psi_A\rangle$ en fonction du temps. (b) : Courbe de résonance montrant la probabilité maximale P_{max} de transition en fonction de la pulsation ω du champ externe.

B Le maser, l'ancêtre du laser

Le maser à ammoniac, ancêtre du laser est utilisé comme horloge atomique. L'émission stimulée découverte par A. Einstein en 1917 n'a pu être utilisée pour fabriquer une source d'émission électromagnétique d'une grande cohérence qu'en 1953 avec la mise au point du maser. Il a été inventé par C. Townes (cf. fig. 5) à l'Université de Columbia (USA). Il s'agissait d'un maser à ammoniac. Il fonctionne sur le même principe que le laser mais dans le domaine des micro-ondes et fut mis au point avant le premier laser apparu en 1960.

La fig. 4 explique schématiquement le principe de fonctionnement du maser. A partir d'un jet moléculaire de vitesse v , on sépare les molécules dans l'état $|\psi_A\rangle$ par un champ électrique inhomogène. On fait ensuite passer le faisceau dans une cavité à haute fréquence où règne un champ $\mathcal{E}_0 \cos \omega t$. A la sortie, les molécules sont dans l'état $|\psi_S\rangle$ et ont restitué à la cavité l'énergie $2A$ sous forme d'un rayonnement électromagnétique de pulsation ω_0 . Il y a typiquement trois types principaux d'utilisation d'un tel dispositif.

- Amplificateur. On peut amplifier de manière très sélective, et sans bruit de fond, un signal très faible (pour NH_3 , on peut facilement sélectionner une bande de largeur 3 kHz, soit $\delta\omega/\omega \simeq 10^{-7}$). Les applications sont importantes notamment en radioastronomie pour l'étude du milieu interstellaire.
- Oscillateur. Un champ de pulsation ω va s'auto-entretenir dans la cavité. En évacuant l'onde émise, très monochromatique, on dispose d'un oscillateur extrêmement stable.

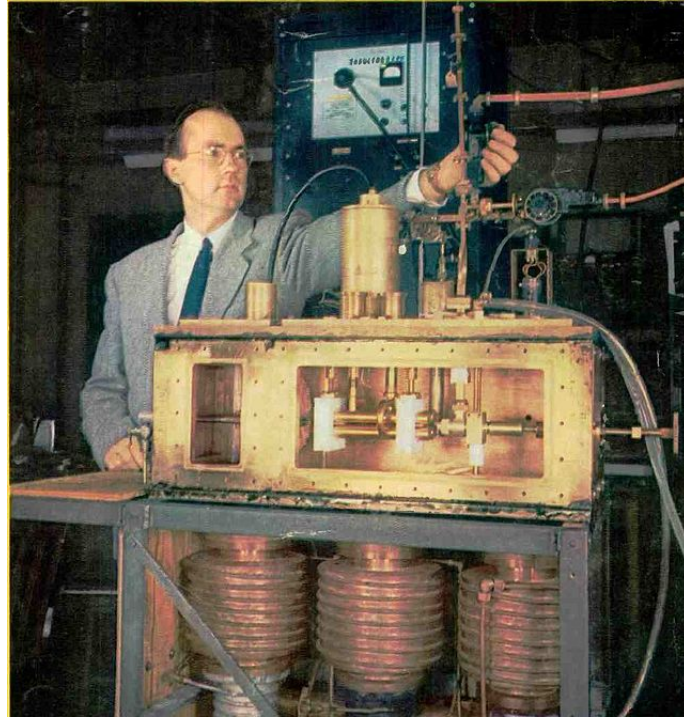


Figure 5: C. Townes et son premier maser NH_3 à Columbia University. D'après *The Radio-Electronic Engineering Magazine*.

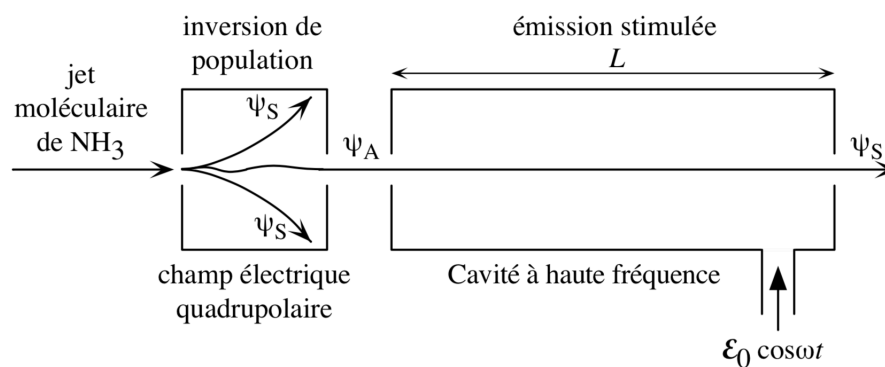


Figure 6: Schéma de principe d'un Maser à NH_3 , d'après J. L. Basdevant et J. Dalibard. *Mécanique Quantique. Cours de l'Ecole Polytechnique*.

- Horloges atomiques. Les horloges atomiques, qui sont les étalons de temps actuels, fonctionnent suivant un principe très voisin. De tels appareils utilisent un jet d'atomes de césium. Le niveau fondamental de l'atome de césium est clivé en deux sous-niveaux $|g_1\rangle$ et $|g_2\rangle$, d'énergie E_1 et E_2 . Par définition du hertz, l'écart $\nu_{12} = (E_2 - E_1)/h$ est égal à 9192631770 Hz. Pour réaliser une horloge atomique, on prépare d'abord un jet d'atomes de césium dans l'état $|g_1\rangle$. Ces atomes traversent ensuite une cavité dans laquelle on injecte une onde électromagnétique de fréquence ν , et on ajuste cette fréquence pour maximiser le flux d'atomes sortant dans $|g_2\rangle$. La fréquence ν est ainsi verrouillée autour de ν_{12} . On mesure une durée quelconque en comptant les oscillations de l'onde de fréquence ν pendant cette durée. Les horloges actuelles ont une précision relative de 10^{-15} , ce qui fait du temps le plus précis des étalons de mesure. Une telle précision est notamment essentielle dans le domaine du positionnement et de la navigation, terrestre ou par satellite (système GPS), mais aussi en physique fondamentale pour l'astrophysique ou pour les tests de la théorie de la relativité.

C Correction

(1) En appliquant Boltzmann on montre que $N_A/N_S = e^{-2A/k_B T} \sim 1$ ce qui permet de conclure que les deux niveaux sont à peu près équilibrés. Sachant que le second niveau excité E_1 est à 0,12 eV au dessus de E_S , on trouve $N_1/N_S = e^{\frac{E_S - E_1}{k_B T}} \sim 9e - 7$. La population du niveau E_1 est négligeable devant celle des deux premiers niveaux. La dimension de l'espace de Hilbert est donc justifiée.

(2) Si on fixe la base $|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle$, alors la matrice Hamiltonienne est

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_S & 0 \\ 0 & E_A \end{pmatrix}$$

Dans la base $\{|\psi_D\rangle, |\psi_G\rangle\}$, le Hamiltonien n'est pas diagonal et peut être déduit en appliquant $H_1 = PDP^{-1}$ où D est la matrice diagonale écrite ci-dessus dans la base des états stationnaires $\{|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle\}$, et P la matrice de passage telle que :

$$P = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

On trouve facilement que $P^{-1} = P$. Donc, après réarrangement des termes :

$$H_1 = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix}$$

(3) Le plus simple est de décomposer le vecteur d'état sur les états stationnaires :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n \in \{S, A\}} c_n(t) |\psi_n\rangle$$

sachant que, par construction des états stationnaires : $c_n(t) = c_n(0)e^{-iE_n t/\hbar}$. D'où :

$$|\psi(t)\rangle = c_A(0)e^{-iE_A t/\hbar} |\psi_A\rangle + c_S(0)e^{-iE_S t/\hbar} |\psi_S\rangle$$

avec $c_S(0) = c_A(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$ puisque, d'après l'énoncé nous savons que $|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_A\rangle + |\psi_S\rangle)$

(4) Le passage d'une base à l'autre peut se faire soit via la matrice de passage ci-dessus, soit via les expressions (1) et (2) de la section 1 :

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2} \left[\left(e^{-iE_A t/\hbar} + e^{-iE_S t/\hbar} \right) |\psi_D\rangle + \left(e^{-iE_A t/\hbar} - e^{-iE_S t/\hbar} \right) |\psi_G\rangle \right],$$

ce qui conduit à :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_0 t/\hbar} [\cos(At/\hbar) |\psi_D\rangle + i \sin(At/\hbar) |\psi_G\rangle]$$

avec $E_A = E_0 + A$ et $E_S = E_0 - A$. Les états étant normés, la probabilité $P(|\psi_D\rangle)$ se lit directement sur le 1^{er} coefficient : $P(|\psi_D\rangle) = \cos^2\left(\frac{At}{\hbar}\right)$. (On aurait aussi pu calculer $|\langle \psi_D | \psi(t) \rangle|^2$.) On constate que le système oscille périodiquement entre la configuration D et la configuration G avec une période $T_0 = \hbar\pi/A$.

(5) Sachant que $E_A - E_S = 2A = 10^{-4}$ eV, on trouve $T_0 = 4.1e - 11$ s, ce qui correspond à une fréquence $\nu = 24$ GHz. La longueur d'onde associée est $\lambda = cT_0 = 1,24$ cm. Ce sont des ondes radiométriques aisément détectables.

(6) L'énergie moyenne est $\langle E \rangle = \langle \psi | H_0 | \psi \rangle$ avec

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_A\rangle + |\psi_S\rangle)$$

Dans ces conditions on trouve $\langle E \rangle = (E_A + E_S)/2$. De la même manière, $\langle E^2 \rangle = \langle \psi | H_0^2 | \psi \rangle$ conduit à $\langle E^2 \rangle = (E_A^2 + E_S^2)/2$. L'écart-type se calcule ensuite directement par la relation $\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$. On trouve $\Delta E = \frac{E_A - E_S}{2} = A$. Il peut être intéressant d'expliquer que la moyenne dont on parle est une moyenne prise sur un grand nombre de mesures, sur une molécule (i.e. sur plein de copies de la molécule préparée dans l'état $|\psi(0)\rangle$). Il ne s'agit pas d'une moyenne temporelle.

(7) Si le résultat trouvé est $|\psi_D\rangle$, l'état du système immédiatement après la mesure est $|\psi(T + \varepsilon)\rangle = |\psi_D\rangle = |\psi(0)\rangle$.

(8) Puisque après chaque mesure, le système se retrouve dans l'état initial $|\psi_D\rangle$ et que les intervalles de temps sont les mêmes entre deux mesures, la probabilité $P_N(T)$ est,

$$P_N(T) = \left[\cos^2\left(\frac{AT}{\hbar N}\right) \right]^N$$

Si $N \rightarrow \infty$ alors $\cos\left(\frac{AT}{\hbar N}\right) \approx 1 - A^2 T^2 / 2\hbar^2 N^2$ donc $P_N(T) \approx \left(1 - A^2 T^2 / 2\hbar^2 N^2\right)^{2N}$. Puis, sachant que $(1 + u)^\alpha \sim 1 + \alpha u$, il vient $P_N(T) = 1 - A^2 T^2 / \hbar N \rightarrow 1$. Le fait de mesurer, donc d'observer le système l'empêche d'évoluer. La solution de ce paradoxe réside dans le fait que toute mesure est d'extension spatiale et temporelle finie. on peut aussi remarquer qu'une mesure durant un temps τ nécessite un échange d'énergie $\delta E \geq \hbar/\tau$ qui perturbe l'état si $\tau \rightarrow 0$.